

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LUIZA LORENZEN LIMA

EFEITO DOS SURFACTANTES DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO E
BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DO HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

CURITIBA
2016

ANA LUIZA LORENZEN LIMA

EFEITO DOS SURFACTANTES DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO E
BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DO HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Paraná, como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

Área de concentração: Físico-Química

CURITIBA

2016

L732e

Lima, Ana Luiza Lorenzen

Efeito dos surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio nas propriedades físico-químicas do hidróxido de níquel / Ana Luiza Lorenzen Lima. – Curitiba, 2016. 85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata.

1. Hidróxido de níquel. 2. Surfactantes. 3. Propriedades físico-químicas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. III. Título.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO

**EFEITO DOS SURFACTANTES DODECILBENZENOSULFONATO DE
SÓDIO E BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HIDRÓXIDO DE NÍQUEL**

por

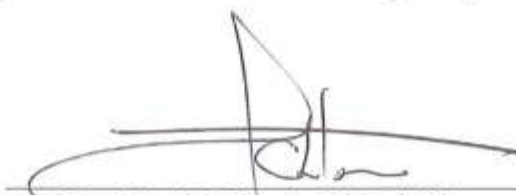
ANA LUIZA LORENZEN LIMA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Dep. de Química – UEL



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de abril de 2016.

Dedico à minha família,
Minha verdadeira fortuna.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus e ao meu anjo da guarda.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Maria Tereza e Wagner, pela confiança nas minhas decisões, pelo incentivo semanal para continuar e pelo amor. E claro, ao Marcelo, o irmãozinho que alegra os meus dias.

Ao meu orientador, Marcio Vidotti, pela orientação científica desde 2011, pela confiança depositada, pela paciência, pela atenção e pela amizade.

Ao professor Herbert Winnischofer pelo aceite em compor a banca de qualificação e de defesa.

Ao professor Luiz Henrique Dall'Antonia, pelo aceite em compor a banca de defesa.

Ao professor Luiz Humberto Marcolino Junior, pelas contribuições durante o exame de qualificação.

À professora Izabel Cristina Riegel-Vidotti, pelas contribuições em relação à potencial zeta, imagens de MET e pelos ensinamentos diários dentro do laboratório.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR, que vem contribuindo para a minha formação desde a graduação.

À doutoranda Franciele Wolfart, pela “coorientação” desde os tempos de IC.

À aluna Thaís Schroeder Rossi, pela ajuda nos experimentos e pela troca de experiências. Agradeço ao Rafael, pelas análises de DRX e à Helô, pela ajuda na preparação de amostras de MET.

Agradeço à família científica que construí dentro do laboratório (GPMIn e GCC). Pelos ensinamentos não só científicos, mas também pessoais, pelos dias de bom-humor e mau-humor, pelos cafés, pizzas, risadas e brincadeiras que deixam a rotina mais leve: Carolzinha e Mariana (na luta comigo desde 2010), Ana Letícia e Fran (do time do $\text{Ni}(\text{OH})_2$), Sheila, Fernanda, Helô, Aline, Naiane, Luzia, Tati, Sirlon, Valmir, Renan, Gustavo, Bruna, Adriana e Mary.

Agradeço também aos amigos recentes e ao de longa data, que mesmo não presentes todos os dias, ainda sim, permanecem por perto, Talita, Tininha, Renata, Carolini, Jéssica e Eliz, e também aos amigos do GRR 2010.

Ao professor Luiz Henrique Dall'Antonia pelas análises de DRX.

Ao BIOPOL, pelas análises de potencial zeta.

À Universidade Federal do Paraná, e aos funcionários do PPGQ.

Ao Centro de Microscopia da UFPR pelas imagens de MET e MEV.

À CAPES, pela bolsa concedida.

“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
mas, nada pode ser modificado até que seja enfrentado”

Albert Einstein

RESUMO

Atualmente, há uma crescente demanda por dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes, em razão disso, vários materiais vêm sendo estudados para essa aplicação. Dentre eles se destaca o Ni(OH)_2 , o qual apresenta um ótimo desempenho eletroquímico. As propriedades eletroquímicas desse material são melhoradas quando o mesmo assume a forma conhecida como $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, que apresenta uma estrutura lamelar menos compacta e com maior grau de defeitos estruturais, entretanto, essa fase é termodinamicamente instável, sendo facilmente convertida à forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que possui um comportamento eletroquímico menos eficiente. No presente trabalho, foi descrita a síntese química do Ni(OH)_2 na presença de diferentes surfactantes, DBSNa e CTAB, e analisado como a presença dessas espécies pode modificar as propriedades físico-químicas do hidróxido metálico. Além do efeito dos surfactantes, também foi estudada a influência da radiação ultrassônica no preparo do material com e sem surfactantes. Os materiais formados foram caracterizados por medidas de potencial zeta, MET, FTIR, DRX, TGA e VC com eletrodos de pasta de carbono modificados. Os resultados de VC indicaram que a presença de surfactantes melhora a capacidade de ciclagem dos eletrodos. As técnicas de caracterização indicaram que a presença de íons DBS^- afeta de maneira significativa a estrutura lamelar do Ni(OH)_2 , sugerindo a formação de partículas sob as formas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ou $\beta\beta\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Por outro lado, o CTA^+ não oferece contribuição para a estabilização da fase alfa, originando material sob a forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Segundo as análises de MET, as partículas geradas em todas as sínteses são bastante pequenas, inferiores a 10 nm, favorecendo ainda mais os processos de difusão que acompanham os processos de redução e oxidação no estado sólido. No entanto, a presença do ultrassom agiu de modo a favorecer a formação de estruturas mais organizadas, que se assemelham à fase beta. Eletrodos de pasta de carbono modificados com os materiais sintetizados no trabalho, foram submetidos à testes galvanostáticos de carga e descarga, com a intenção de avaliar os valores de capacitância para futura aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, tais como os supercapacitores. Os resultados indicaram que os eletrodos contendo surfactantes preparados via agitação magnética apresentaram bons resultados de capacitância, bem como mantiveram uma menor variação desses valores com o aumento da densidade de corrente.

Palavras Chave: hidróxido de níquel, surfactantes, estrutura

ABSTRACT

Currently, there is a growing need for more efficient energy storage devices, because of this, several materials have been studied for this application. Among them Ni(OH)_2 stands out, which presents an excellent electrochemical performance. Nickel hydroxide is a material extensively explored due to its optimum electrochemical performance. As in recent years, the demand for energy storage devices has increased, and with it, the development of materials based on Ni(OH)_2 for this purpose has been extensively studied. The electrochemical properties of the material are improved when it takes the form known as $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, presenting a less compact lamellar structure and a higher degree of structural defects, however, this phase is thermodynamically unstable and is easily converted to $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ form, which has a less efficient electrochemical behavior. This work described the chemical synthesis of Ni(OH)_2 in the presence of different surfactants, DBSNa and CTAB, and analyzed the presence of these species can modify the physicochemical properties of the metal hydroxide. Besides the effect of surfactants, has also been depicted the influence of ultrasonic radiation in the material prepared with and without surfactants. The formed materials were characterized by zeta potential measurements, TEM, FTIR, XRD, TGA and CV with modified carbon paste electrodes. The CV results indicated that the presence of surfactant improves the cycling capacity of electrodes. The characterization techniques indicated that the presence of ions DBS^- affect significantly the lamellar structure of Ni(OH)_2 , suggesting the formation of particles under $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ or $\beta\beta\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ form. In contrast, CTA^+ offers no contribution to the stabilization of alpha phase, generating material in the form $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. According to MET analysis, the particles generated in all the synthesis are quite small, less than 10 nm, further favoring the diffusion processes which accompany the oxidation and reduction process in the solid state. However, the presence of ultrasound acted to promote the formation of more organized structures that resemble beta phase. Carbon paste electrode modified with the materials synthesized in the study were submitted to galvanostatic charge and discharge tests, with the intention of evaluating the capacitance values for future use in energy storage devices such as supercapacitors. The results indicated that the electrodes containing surfactants prepared via magnetic stirring showed good results capacitance and remained a minor variation of these values with increasing current density.

Keywords: nickel hydroxide, surfactants, structure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo da organização das lamelas compostas pelo arranjo hexagonal de íons Ni(II) orientados octaetricamente aos íons hidroxila em (A) típico de β -Ni(OH) ₂ , sem espécies intercaladas. O desenho mostra no detalhe a orientação do grupo hidroxila, extraído da referência [1], (B) característico da fase α -Ni(OH) ₂ , com ânions e moléculas de água intercaladas, extraída da referência [2].....	17
Figura 2: Esquema conhecido como Diagrama de Bode, representa os diferentes polimorfos do hidróxido de níquel, e as condições para a interconversão entre eles. Figura adaptada da referência [3].....	17
Figura 3: Representação da estrutura de (A) surfactante aniônico – Dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa) e (B) estrutura de surfactante catiônico - brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	20
Figura 4: Esquema do processo de cavitação acústica. Adaptado da referência [4].....	22
Figura 5: (A) Esquema representativo da estrutura de dupla camada elétrica segundo o Modelo de Stern, (B) variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada.....	24
Figura 6: Gráfico representando a variação de energia potencial em relação à distância entre partículas. Extraído da referência [5].....	25
Figura 7: (A) Número de publicações contendo o termo “ <i>supercapacitors</i> ” no título, palavras-chave ou resumo entre os anos de 1995 e 2016. (B) Número de publicações contendo o termo “ <i>supercapacitors</i> e <i>nickel hydroxide</i> ” no título, palavras-chave ou resumo entre os anos de 2002 e 2016. A pesquisa foi feita na base de dados Scopus em 11/04/2016.....	26
Figura 8: Esquema mostrando um capacitor convencional.....	27
Figura 9: Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Diagrama extraído da referência [6].....	30
Figura 10: Esquema representativo de um capacitor de dupla camada elétrica. O autor (2016)	29
Figura 11: Testes eletroquímicos típicos para os diferentes tipos de supercapacitores. As imagens à esquerda, (A) e (C), representam o perfil voltamétrico e a curva de carga/descarga para materiais com capacitância de dupla camada elétrica, e na coluna à direita, (B) e (D), os mesmos testes mostrando o comportamento característico para materiais que apresentam pseudocapacitância.....	30
Figura 12: Gráfico de Ragone mostrando diferentes tipos de dispositivos obtidos para supercapacitores, reproduzido a partir da referência [7].....	31
Figura 13: Esquema representativo das principais características dos diferentes dispositivos de armazenamento de energia.....	32

Figura 14: Sonda ultrassônica Sonics Vibra-cell VCX 130 utilizada na síntese química. Fonte: http://www.splabor.com.br/blog/sonicador/sonicador-agitacao-promovida-por-energia-ultra-sonica/	35
Figura 15: Esquema representativo da preparação dos eletrodos de pasta de carbono para aplicação nos testes para supercapacitores.....	37
Figura 16: Esquema representativo simplificado das etapas experimentais e das técnicas de caracterização.....	38
Figura 17: À esquerda: esquema experimental do cilindro de Teflon e o pistão oscilante. À direita: intervalo entre o cilindro e o pistão mostrando as partículas imobilizadas na parede da cela e as partículas da suspensão. A deformação da nuvem iônica das partículas aderidas contribuem para a diferença de potencial observada entre os eletrodos, representando a carga das partículas na interface. Imagem adaptada do manual do equipamento [8].....	40
Figura 18: Análises de ζ das soluções de síntese: (A) CTAB 5 mmol L ⁻¹ , (B) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ / CTAB 5 mmol L ⁻¹ , (C) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ , (D) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ / DBSNa 10 mmol L ⁻¹ , (E) DBSNa 10 mmol L ⁻¹ . S/N = 3.....	41
Figura 19: À esquerda, análises de ζ das dispersões obtidas imediatamente após a síntese do Ni(OH) ₂ em condições de silêncio (sem ultrassom) e com ultrassom, sendo: (A) Ni(OH) ₂ / CTA ⁺ (US), (B) Ni(OH) ₂ / CTA ⁺ (AG), (C) Ni(OH) ₂ (AG), (D) Ni(OH) ₂ (US), (E) Ni(OH) ₂ / DBS ⁻ (AG), (F) Ni(OH) ₂ / DBS ⁻ (US). S/N = 3.....	42
Figura 20: Imagens das suspensões Ni(OH) ₂ e surfactante em diferentes tempos após a sínteses realizadas em condições de silêncio e ultrassom.....	44
Figura 21: Perfil de variação do ζ com de 20 µL adições de KOH 1 mol L ⁻¹ em (A) CTAB (5 mmol L ⁻¹) e (B) DBSNa (10 mmol L ⁻¹). As figuras nas laterais do gráfico são apenas ilustrativas com a intenção de esquematizar a distribuição iônica em cada momento do experimento.....	45
Figura 22: Análises de ζ em função do volume adicionado de KOH 1,0 mol L ⁻¹ às soluções de partida: (A) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ , (B) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ / DBSNa 10 mmol L ⁻¹ , (C) Ni(NO ₃) ₂ 10 mmol L ⁻¹ / CTAB 5 mmol L ⁻¹ . As adições de KOH foram realizadas em alíquota de 20 µL. A região destacada se refere ao volume de equivalência estequiométrica.....	46
Figura 23: Medidas de ζ e pH em função do volume de HCl adicionado às suspensões de Ni(OH) ₂ com e sem surfactantes, preparadas na presença de radiação ultrassônica. As alíquotas de HCl foram de 30 µL.....	48
Figura 24: Imagens de MET para amostras em diferentes magnificações (A) Ni(OH) ₂ (AG), (B) Ni(OH) ₂ (AG), (C) Ni(OH) ₂ (US), (D) Ni(OH) ₂ (US).....	50
Figura 25: Imagens de MET para amostras em diferentes magnificações (A) Ni(OH) ₂ /DBS ⁻ US, (B) Ni(OH) ₂ /DBS ⁻ US, (C) Ni(OH) ₂ /CTA ⁺ US, (D) Ni(OH) ₂ /CTA ⁺ US.....	50
Figura 26: Difrátogramas de raios-X para as amostras sintetizadas em: (A) agitação magnética (AG) e (B) radiação ultrassônica (US).....	53

Figura 27: Espectros de FTIR para as amostras sintetizadas sob agitação magnética e radiação ultrassônica. As bandas assinaladas com asterisco são referentes aos surfactantes.....	56
Figura 28: Curvas de TGA e dTG para sínteses realizadas com agitação magnética ((A) e (B), respectivamente) e ultrassom (C) e (D), respectivamente). Experimentos realizados sob fluxo de N_2 e rampa de aquecimento de $5^\circ C / min$	61
Figura 29: Representação esquemática das lamelas de hidróxido de níquel na presença de íons DBS^- e CTA^+	63
Figura 30: Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de pasta de carbono. Na coluna da esquerda estão as amostras sintetizadas com agitação magnética, e na coluna da direita as respectivas amostras preparadas sob a influência de radiação ultrassônica. Eletrólito: $KOH\ 0,1\ mol\ L^{-1}$, $v = 10\ mV\ s^{-1}$, eletrodo de referência: $Ag/AgCl/Cl^-_{sat}$, contra eletrodo: platina.....	64
Figura 31: (A) comparativo entre os 100° ciclos das amostras sintetizadas com agitação magnética; (B) gráfico comparativo entre as correntes de pico normalizadas e o número de ciclos relativo às voltametrias apresentadas na figura 30, coluna à esquerda.....	65
Figura 32: (A) comparativo entre os 100° ciclos das amostras sintetizadas com radiação ultrassônica; (B) gráfico comparativo entre as correntes de pico normalizadas e o número de ciclos relativo às voltametrias apresentadas na figura 30, coluna à direita.....	67
Figura 33: Testes de voltametria cíclica para os eletrodos de malha de carbono preparados com pasta de carbono modificadas pelo material proveniente das sínteses químicas feitas com agitação magnética e ultrassom. Eletrólito: $KOH\ 0,1\ mol\ L^{-1}$, velocidade de varredura = $10\ mV\ s^{-1}$, contra eletrodo: placa de aço, eletrodo de referência: $Ag/AgCl/Cl^-_{sat}$	70
Figura 34: Curvas galvanostáticas de descarga em diferentes densidades de corrente para (A) $Ni(OH)_2\ (AG)$, (B) $Ni(OH)_2/DBS^- (AG)$, (C) $Ni(OH)_2/CTA^+ (AG)$, (D) $Ni(OH)_2\ (US)$, (E) $Ni(OH)_2/DBS^- (US)$, (F) $Ni(OH)_2/CTA^+ (US)$	71
Figura 35: Gráficos comparativos entre os valores de capacitância específica calculados e a densidade de corrente aplicada para os eletrodos modificados com material proveniente da síntese química na presença de agitação magnética e ultrassom.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VALORES DE INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS CALCULADAS USANDO COMO REFERÊNCIA A BANDA DE VIBRAÇÃO PARA NI-O-H.....	57
TABELA 2: TAXAS DE PERDA DE MASSA CALCULADAS PARA AS CURVAS DE TGA.....	61
TABELA 3: VALORES DE POTENCIAIS DE PICO REDOX E DE VARIAÇÃO DE POTENCIAL DE PICO PARA OS ELETRODOS TESTADOS.....	67
TABELA 4: VALORES CALCULADOS DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA ATRAVÉS DOS TESTES CARGA/DESCARGA PARA OS ELETRODOS TESTADOS.....	73
TABELA 5: DADOS DE COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS ENCONTRADOS EM LITERATURA QUE UTILIZAM O MESMO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE ELETRODO E/OU UTILIZAM MATERIAL SEMELHANTES.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AG – agitação magnética

CMC – concentração micelar crítica

CTAB – brometo de cetiltrimetilamônio

C_s – capacitância específica

DBSNa – dodecilbenzenosulfonato de sódio

dTG – derivada da curva de TGA

DRX – difratometria de raios-X

EPC – eletrodos de pasta de carbono

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

HDL – hidróxido duplo lamelar

K_{ps} – constante do produto de solubilidade

KBr – brometo de potássio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NMP - N-metilpirrolidona

PVDF – fluoreto de polivinilideno

SDS – dodecilsulfato de sódio

TGA – análise termogravimétrica

US - ultrassom

VC – voltametria cíclica

α-Ni(OH)₂ – alfa hidróxido de níquel

β-Ni(OH)₂ – beta hidróxido de níquel

β_{bc}-Ni(OH)₂ – beta hidróxido de níquel mal-cristalizada

γ-Ni(OH)₂ – gama hidróxido de níquel

ε₀ - constante dielétrica do vácuo

ε_r - constante do dielétrico

ζ - potencial zeta

λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	16
1.1.	Hidróxido de níquel	16
1.2.	Surfactantes	19
1.3.	Ultrassom	21
1.4.	Coloides	23
1.5.	Supercapacitores	25
2.	Objetivos.....	33
2.1.	Objetivos gerais	33
2.2.	Objetivos específicos	33
3.	Materiais e métodos	34
3.1.	Reagentes	34
3.2.	Síntese química do Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / surfactantes.....	34
3.2.1.	Síntese química na presença de agitação magnética	34
3.2.2.	Síntese química na presença de radiação ultrassônica	35
3.2.3.	Caracterização dos materiais obtidos por síntese química	35
3.2.4.	Preparação de eletrodos de pasta de carbono para testes de supercapacitores	37
4.	Resultados e discussão	39
4.1.	Sínteses químicas realizadas na presença de agitação magnética e de radiação ultrassônica.....	37
4.2.	Potencial zeta (ζ)	39
4.2.1.	Análises de ζ das soluções de síntese.....	39
4.2.2.	Análises de ζ após a síntese do Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / surfactantes – Influência de agitação magnética e ultrassom.....	41
4.2.3.	Análises de ζ durante a síntese do Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / surfactantes - Influência do surfactante	44
4.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	49
4.4.	Difração de Raios-X.....	52
4.5.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier	55
4.6.	Análise Termogravimétrica.....	59
4.7.	Voltametria Cíclica.	64
4.8.	Aplicação em supercapacitores.....	68
5.	Conclusões.....	78
	Referências bibliográficas	79

1. Introdução

1.1. Hidróxido de níquel

Atualmente, o hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) pode ser aplicado nas mais diversas áreas, mas na primeira metade do século XX, seu uso era limitado à área de baterias. Em torno de 1900, foi expandido à área de corrosão e também usado como base para alguns tipos de liga. Alguns anos mais tarde, Bode *et al.* [9] sugeriram um modelo explicando o processo de oxidação eletroquímica do hidróxido de níquel(II) ao oxi-hidróxido de níquel(III) e a subsequente redução a níquel (II), descrevendo os processos que ocorrem em eletrodos de baterias, aperfeiçoando o conhecimento obtido até então. Hoje em dia esses processos são bastante elucidados, tanto que baterias recarregáveis de níquel-cádmio (Ni-Cd) e níquel-hidreto metálico (Ni-MH) estão presentes em grande parte dos dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e híbridos [10]. Nas últimas décadas, os estudos envolvendo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ não se restringem mais apenas às áreas de corrosão e baterias, mas englobam aplicações em fotocatalise [11], [12], dispositivos eletrocromáticos [13], [14], sensores eletroquímicos [15]–[17], supercapacitores [18]–[20], entre outros.

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é isoestrutural da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), sendo constituído pela sobreposição de camadas bidimensionais formadas por um arranjo de íons Ni^{2+} coordenados octaetricamente com íons hidroxila [21], ou seja, cada átomo de níquel está rodeado por seis átomos de oxigênio, três acima do plano do metal, e os outros três abaixo, como indicado na figura 1 (A). Nessa figura também é mostrada a posição que o grupo OH^- assume, paralelo ao eixo cristalográfico c , conforme estudos de outros materiais com estruturas similares, como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [22]. O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se apresenta sob diferentes formas estruturais que diferem entre si, basicamente pela ordem ou desordem estrutural e pelo espaçamento interlamelar. Um dos polimorfos, conhecido como $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ mantém o empilhamento das lamelas de modo bastante organizado, com distância de 4,6 Å entre elas, nesse caso, as lamelas se mantêm unidas por interações de Van der Waals uma vez que nessa fase, são eletricamente neutras [23].

O outro polimorfo, conhecido como $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, possui lamelas com caráter positivo devido à deficiência de hidroxilas [3], favorecendo a intercalação de moléculas de água e ânions para que se mantenha a eletroneutralidade do sistema. Uma exemplificação básica da fase alfa é mostrada na figura 1 (B). Devido às diferentes espécies intercaladas, o espaçamento lamelar em $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ atinge 8 Å (dependendo da espécie química de intercalação) [18], [3], [24], tornando a estrutura bastante desorganizada. A presença de ânions e moléculas de água no espaço entre as lamelas causa uma grande desordenação ao longo do eixo cristalográfico c , de modo que as lamelas continuam paralelas entre si, porém assumindo posições aleatórias, comportamento conhecido como desordem turbostrática [25]. Esse comportamento pode ser evidenciado por

análises de difratometria de raios-X, pela presença de um pico de baixa intensidade, largo e assimétrico na região de 2θ entre 30° e 45° .

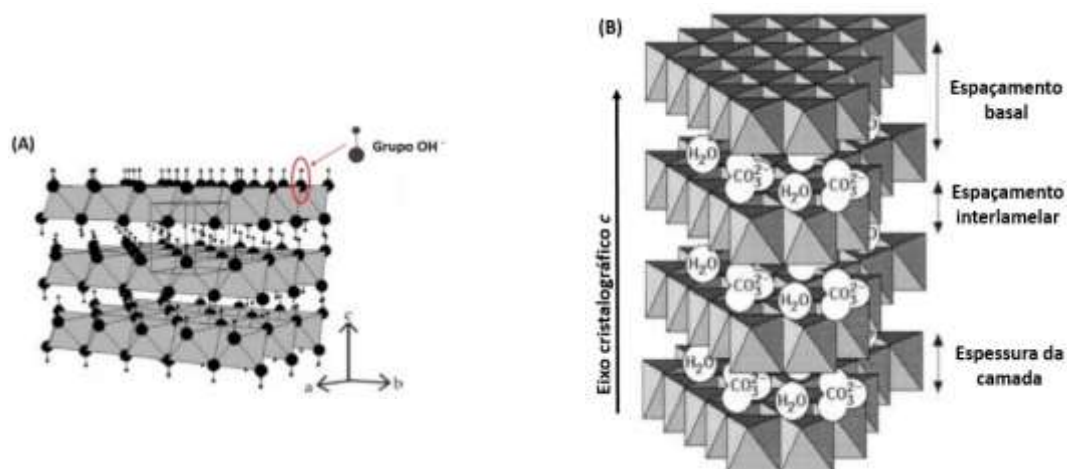


Figura 1: Esquema representativo da organização das lamelas compostas pelo arranjo hexagonal de íons Ni(II) orientados octaédricamente aos íons hidroxila em (A) típico de β -Ni(OH)₂, sem espécies intercaladas. O desenho mostra no detalhe a orientação do grupo hidroxila, extraído da referência [1], (B) característico da fase α -Ni(OH)₂, com ânions e moléculas de água intercaladas, extraída da referência [2].

Quando oxidado, o Ni(OH)₂ pode assumir duas diferentes formas, β -NiOOH e γ -NiOOH. Na figura 2 é mostrado um diagrama esquemático das diferentes formas estruturais dos estados oxidados e reduzidos, e as condições para que ocorram a interconversão entre eles. Esse esquema é conhecido como Diagrama de Bode [9], [26].

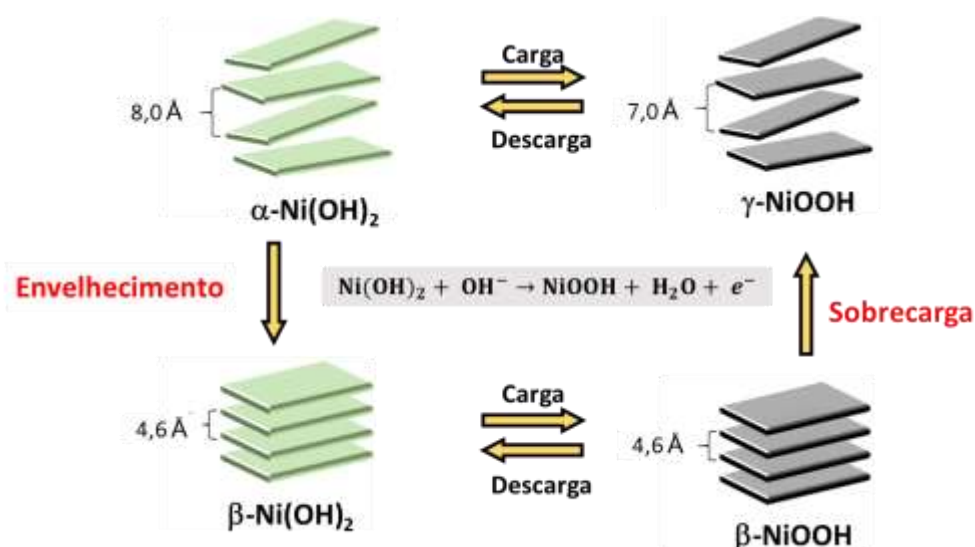


Figura 2: Esquema conhecido como Diagrama de Bode, representa os diferentes polímeros do hidróxido de níquel, e as condições para a interconversão entre eles. Figura adaptada da referência [3].

Por processos redox ou envelhecimento do material, as espécies podem mudar sua estrutura como indicado pelo esquema da figura 2. Em meio alcalino, a fase α -Ni(OH)₂, pode sofrer estruturação e converter-se à β -Ni(OH)₂, via ciclos de carga e descarga, perdendo parte da sua capacidade de carga. A espécie β -NiOOH pode ser convertida em γ -NiOOH ($c = 7,0 \text{ \AA}$) numa situação de sobrecarga, causando um intenso estresse mecânico devido a diferença no espaçamento interplanar basal, o que leva a irreversibilidade do material, ou seja, a perda das suas propriedades eletroativas [25].

Além dos polimorfos discutidos anteriormente para o hidróxido de níquel, uma outra configuração estrutural tem sido destacada por alguns pesquisadores, a fase β -Ni(OH)₂ mal cristalizada (β_{bc} – *bad crystallized*), segundo Deabate e colaboradores [27], essa fase mantém distâncias interlamelares equivalentes à fase β -Ni(OH)₂, porém apresenta regiões de micro distorções causadas por defeitos cristalinos como falhas no empilhamento, vacâncias de OH⁻ e modificações de composição, que ocasionam espaçamento interlamelar próximo ou semelhante ao da fase alfa. No trabalho de Guerlou-Demourgues *et al.* [28], o autor propõe que quando o número de defeitos na lamela do Ni(OH)₂ é relativamente pequeno, a distribuição de ânions e moléculas de água intercaladas é desigual dentro do espaço interlamelar, havendo regiões com maior concentração dessas espécies, consequentemente mantendo maior distância entre as lamelas, enquanto que há outras regiões em que o caráter da lamela é neutro, não havendo espécies intercaladas, ocasionando em espaçamento entre as lamelas semelhantes à fase beta.

A origem dessas micro distorções está diretamente relacionado ao método de síntese do hidróxido de níquel, geralmente processos de precipitação química favorece a formação da fase beta mal cristalizada [29]. Da mesma maneira como a fase alfa tende a se converter para a fase beta pela ação de envelhecimento e ciclagem contínua, a fase β_{bc} -Ni(OH)₂ também sofre esse processo [24].

Os polimorfos do Ni(OH)₂ apresentam diferentes comportamentos eletroquímicos em função das diferenças estruturais. As reações redox se baseiam em processos de troca iônica, com a saída e entrada de ânions do espaço interlamelar para compensar as variações do estado de oxidação [18], [29], [31]. Assim, espécies que mantenham uma estrutura menos compacta garantem processos de troca mais eficientes, possuindo maior capacidade de carga, como ocorre na fase α -Ni(OH)₂ [32], [33], [34], diferentemente do que ocorre na fase β -Ni(OH)₂, em que tais processos de movimentação iônica são mais limitados, fazendo com que apresente menor atividade eletroquímica em relação à fase alfa.

Como citado anteriormente, o envelhecimento do material ou sucessivos processos redox causam a conversão da fase alfa à beta, de maneira que o material perde gradualmente a atividade eletroquímica. Ao longo dos últimos anos, muitas pesquisas têm sido direcionadas no

sentido de estabilização da fase α -Ni(OH)₂. Para isso vem sendo testados vários modos de modificação, como a inserção de aditivos à matriz do Ni(OH)₂, geralmente íons metálicos e nanotubos de carbono, adição de moléculas relativamente grandes, como surfactantes ou polímeros [32] e ainda, a realização da síntese na presença de radiação ultrassônica [35].

No primeiro caso, a incorporação dos aditivos geralmente melhora a condutividade do material ou pode aumentar o número de defeitos estruturais, consequentemente, aumentando a repulsão eletrostática entre as lamelas. Alguns dos íons metálicos mais aplicados à esse tipo de modificação são o Co²⁺ [36], [37], [38], Cu²⁺ [39], Al³⁺ [40], [41] ou ainda combinações deles como Cd²⁺/Co²⁺ [42], Al³⁺/Mn²⁺ [43] e Al³⁺/Co²⁺ [40], lembrando que esses são apenas alguns exemplos. A combinação com nanotubos de carbono [44] ou com grafeno [45] também se mostrou eficiente, assim como a inserção de moléculas de surfactantes [46], [47], que podem interagir com as lamelas, se comportando como um impedimento físico evitando a aproximação entre elas.

O uso do ultrassom é uma outra abordagem que tem se destacado nos últimos anos. As cavidades acústicas geradas por meio da propagação das ondas sonoras no meio líquido geram diferentes efeitos físicos e químicos podendo resultar em espécies com morfologias diferenciadas, propriedades características ou ainda em novos produtos. Atualmente, essa rota é muito interessante pois promove a síntese de materiais em nano escala de modo bastante econômico e simples [48].

Nesse trabalho serão explorados a influência da presença de diferentes surfactantes e também a contribuição do ultrassom nas propriedades físico-químicas do Ni(OH)₂.

1.2. Surfactantes

A inserção de moléculas orgânicas no espaço entre as lamelas é um tipo de alteração que tem como objetivo estabilizar a fase alfa, fazendo com que o material mantenha uma melhor atividade eletroquímica. Surfactantes podem ser empregados nessa abordagem, pois uma vez incorporados ao material, se comportam como uma barreira física evitando a agregação entre as camadas de Ni(OH)₂. Os agentes tensoativos possuem uma cadeia carbônica relativamente grande que pode variar de 8 a 18 átomos de carbono com um grupo polar em uma das extremidades, podendo interagir de diferentes formas com as lamelas positivamente carregadas, modulando o espaçamento entre elas pelo tamanho da cadeia alifática. Devido à natureza do grupo polar carregado, essas espécies são classificadas como aniônicas, catiônicas, anfóteras (que possuem dois grupos carregados) e não-iônicas (que não possuem cargas) [49]. Na figura 3 são mostradas as estruturas de um surfactante aniônico e um catiônico.

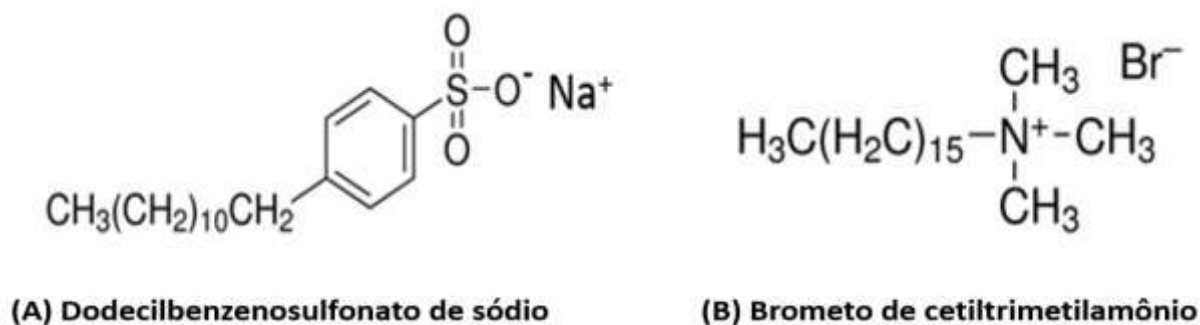


Figura 3: Representação da estrutura de (A) surfactante aniônico – Dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa) e (B) estrutura de surfactante catiônico - brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Alguns trabalhos encontrados em literatura já citaram a incorporação de moléculas orgânicas em materiais de estrutura lamelar, como Costa *et al.* [50], que modificaram hidróxidos duplos lamelares (HDL's) de alumínio e magnésio com diferentes surfactantes aniônicos com o objetivo de preparar um material adequado para aplicação em nano compósitos HDL's-polímeros. Os HDL's modificados com surfactantes apresentaram maiores valores de distância interplanar em relação ao HDL não modificado, sendo que esses espaçamentos se relacionam diretamente com o tamanho da cadeia carbônica do surfactante, tendo como exemplo, a maior distância interplanar encontrada para a amostra modificada com DBSNa, que é uma molécula com cauda apolar maior que os demais agentes tensoativos testados.

A interação do DBSNa com HDL's de magnésio e alumínio (Mg_2Al -HDL) também foi estudada por Xu e Braterman [51], que realizaram a síntese via precipitação direta e troca de ânions. Pelas duas rotas de síntese foi observado a incorporação de íons DBS^- na matriz lamelar mesmo na presença de ânions menores e de maior carga, como sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}) (esse último apenas em condições de alta temperatura). Esse resultado é interessante pois indica que há uma preferência na intercalação desses íons orgânicos mesmo em uma situação de competição com outros ânions com o dobro da carga. Isso indica que a estabilização causada pela inserção dos surfactantes nos HDL's não é apenas de caráter eletrostático, mas se deve também às interações hidrofóbicas proporcionadas pelas longas cadeias alifáticas. Os autores ainda propõem um possível esquema de organização dos íons DBS^- dentro do espaço interlamelar como um arranjo em bicamada com as caudas carbônicas interpenetradas, garantindo assim uma grande distância interlamelar em comparação à HDL's não modificados.

Os HDL's também são formados por camadas de hidróxidos metálicos, que mantêm caráter positivo devido à deficiência de OH^- ou ainda por diferentes valências dos metais constituintes, sendo também favorecida a incorporação de espécies para contrabalanceamento dessas cargas, ou seja, tem uma estrutura bastante similar ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Portanto, é esperado que os surfactantes se comportem da mesma maneira tanto nos HDL's como no $\text{Ni}(\text{OH})_2$. No trabalho

de Giarola *et al.* [46], o Ni(OH)_2 é sintetizado eletroquimicamente na presença de surfactantes aniônico, catiônico e neutro, e é evidenciado pelas técnicas de caracterização aplicadas, que há a presença dos surfactantes aniônicos intercalados, promovendo modificações na estrutura do hidróxido, enquanto que para as outras espécies orgânicas testadas, isso não acontece, mesmo sendo evidenciada a sua presença por análises de FTIR. Essa conclusão corrobora os resultados dos trabalhos com HDL's acima citados, indicando que esse tipo de modificação é promissor para a síntese de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

1.3. Ultrassom

O ultrassom consiste em ondas mecânicas que se propagam por um meio com frequência superior a 20 kHz (faixa acima da audição humana que vai de 16 Hz a 16 kHz). Quando esse meio é líquido, a passagem da radiação ultrassônica promove sucessivas ondas de compressão e decompressão, fazendo com que moléculas de ar dissolvidas no meio difundam no líquido, formando cavidades de ar em situação de baixa pressão. Na etapa de compressão, ocorre um encolhimento da cavidade e quando ocorre a rarefação, ela aumenta de tamanho. Esses subsequentes ciclos de compressão e crescimento ocorrem até que a pressão externa seja predominante e a bolha colapse [52]. Esse processo de formação, crescimento e colapso é conhecido como cavitação acústica [4], e é mostrada no esquema da figura 4.

Quando ocorre o colapso da cavidade, é liberada uma grande quantidade de energia em um intervalo de tempo muito curto, dentro de uma região limitada de aproximadamente de 200 nm ao redor da cavidade de ar, conhecida como líquido reacional. Essa implosão pode alcançar temperaturas em torno de 5000 K e pressão de 1000 atm. Esses valores foram calculados com o auxílio de ferramentas matemáticas e teorias, uma vez que seria impossível medi-los diretamente [48], [4]. A taxa de resfriamento após o colapso é extremamente rápida, na escala de 10^{11} K/s, tal condição dificulta a organização e cristalização dos produtos, podendo gerar materiais com características amorfas ou com grande número de defeitos estruturais. Além disso, em decorrência da rápida cinética do processo, muitos centros de nucleação são criados porém, o processo de crescimento sobre esses núcleos é limitado, favorecendo a obtenção de materiais em nano escala [53].

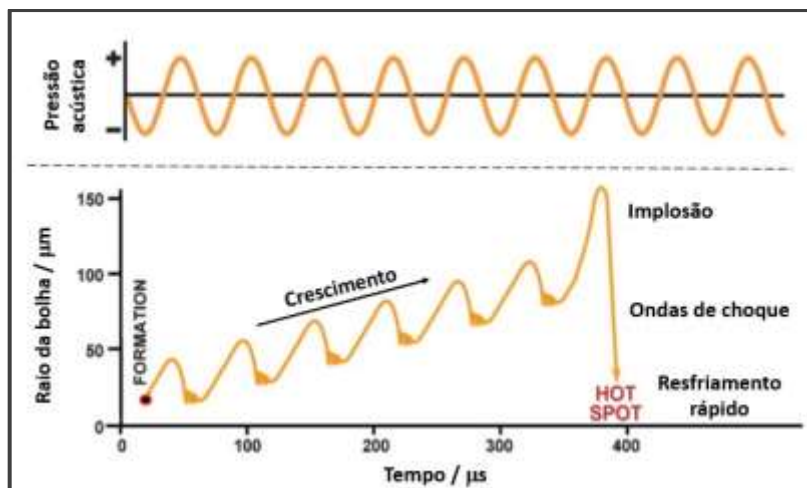


Figura 4: Esquema do processo de cavitação acústica. Adaptado da referência [4].

Além do efeito de temperatura que pode interferir no processo de cristalização durante o colapso da cavidade de ar, outros efeitos físicos também ocorrem, como ondas de choque, forças de cisalhamento, turbulências e microjatos [54]. Os microjatos são gerados a partir da violenta implosão da bolha de cavitação a partir da energia potencial armazenada que se converte à energia cinética, gerando jatos de líquido reacional com alta velocidade direcionados para a vizinhança [52]. No caso de um sistema heterogêneo sólido-líquido, quando esses jatos atingem a superfície da partícula sólida, erosões e desgastes podem ocorrer, gerando materiais com morfologias diferenciadas [48], [55].

No trabalho de Vidotti *et al.* [56], foram sintetizadas nanopartículas de hidróxido de níquel e cobalto na presença de radiação ultrassônica com diâmetro médio de 5 nm, estimado pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa síntese gerou material com alto grau de desordem estrutural, como evidenciado pelos difratogramas de raios-X (DRX), onde foram registrados picos característicos da fase alfa. No trabalho de Jeevanandam *et al.* [35], foi investigada a preparação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sob a forma alfa, variando os tempos de exposição à radiação, quando os intervalos de tempo foram de 2 horas, as partículas obtidas apresentam comprimento de 200 nm, enquanto que em tempo de 5 horas, o tamanho foi reduzido para 120 nm, tamanhos estimados por análises de MET. A estabilidade da fase alfa foi também testada deixando a amostra em meio fortemente básico, e acompanhando por análises de DRX o tempo necessário para a conversão à fase beta. Em solução de KOH 6 mol L^{-1} , a fase alfa é estável pelo menos, por 44 horas, sendo que com outras rotas de preparação sem a influência do ultrassom, a fase beta pode ser evidenciada até mesmo durante a síntese.

Cabanas-Polo e colaboradores [57] modificaram parâmetros como o volume da solução de síntese e a potência da radiação. Os resultados indicaram que as amostras preparadas sob sonicação apresentaram partículas menores, segundo análises de DRX e TEM, como esperado.

Além disso, também foi observado variações nas distâncias interlamelares do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em função da quantidade de moléculas de água intercaladas, valores estimados por análise termogravimétrica. As diferenças encontradas foram diretamente relacionadas com a potência da radiação aplicada ao sistema, entretanto, as amostras preparadas com auxílio do ultrassom mostraram valores de distância interplanar menores que a amostra sintetizada em condição de silêncio, pois o processo de cavitação acústica causa uma turbulência tão grande ao sistema que é capaz de diminuir a quantidade de material incorporado entre as camadas de hidróxido, mas mantendo a estrutura típica de fase alfa.

1.4. Coloides

O termo *colloid* é derivado do dicionário grego e significa cola, e foi usada pela primeira vez em 1850, por Thomas Graham durante seus estudos com polipeptídeos, albumina e gelatina, e compostos inorgânicos, tais como hidróxidos de metal gelatinosos e azul da Prússia [58]. Segundo Graham, esses compostos não cristalizavam e difundiam muito lentamente quando dispersos em água.

Sistemas coloidais são constituídos por, no mínimo duas fases, sendo uma delas a fase dispersa e outra contínua, denominada meio de dispersão, ocupando um espaço intermediário entre sistemas macroscópicos heterogêneos e soluções homogêneas. A principal diferença entre uma dispersão e uma solução real é o tamanho das partículas da fase dispersa. Dentro de um sistema coloidal, ao menos uma das fase deve conter dimensões entre 1 nm e 1 μm [49], assim, em razão do pequeno tamanho dos constituintes da fase dispersa, uma grande porção dos átomos, moléculas ou íons constituintes se encontram na interface, promovendo uma alta área de contato entre partículas e o meio de dispersão, de maneira que as interações entre as duas fases sejam determinantes no comportamento dos sistemas coloidais.

A interação entre fase dispersa e dispersante pode ser classificadas em liofílica e liofóbica. Na primeira, que também pode ser denominada hidrofílica (caso o solvente seja água), há uma forte afinidade entre as fases, tornando o sistema termodinamicamente estável. Já no caso de dispersões liofóbicas, ou hidrofóbicas (se houver água no meio), as interações são fracas tornando o meio instável, promovendo a aglomeração e consequente sedimentação por ação da gravidade, separando as fases.

Considerando, que muitas vezes é desejada a estabilidade de sistemas, que por definição, sejam liofóbicos, o principal desafio se torna a estabilização desses sistemas. Basicamente, há duas formas de fazer isso, por efeito estérico, onde são adsorvidas moléculas relativamente grandes na superfície das partículas, impedindo a aproximação física entre elas.

Ou por interações eletrostáticas, onde são induzidas cargas comuns na superfície das partículas causando interações repulsivas [58].

No caso das interações eletrostáticas, a estabilidade provém da dupla camada elétrica que se estabelece em torno de partículas carregadas, evitando os processos de agregação pela barreira energética criada pelas forças de repulsão [59]. Stern propôs um modelo no qual a dupla camada elétrica é composta por íons especificamente adsorvidos ou diretamente ligados à superfície, por forças eletrostáticas ou de van der Waals, definindo a camada de Stern, seguida da camada difusa, composta pelos demais íons [49], um esquema representativo desse modelo é mostrado na figura 5 (A)

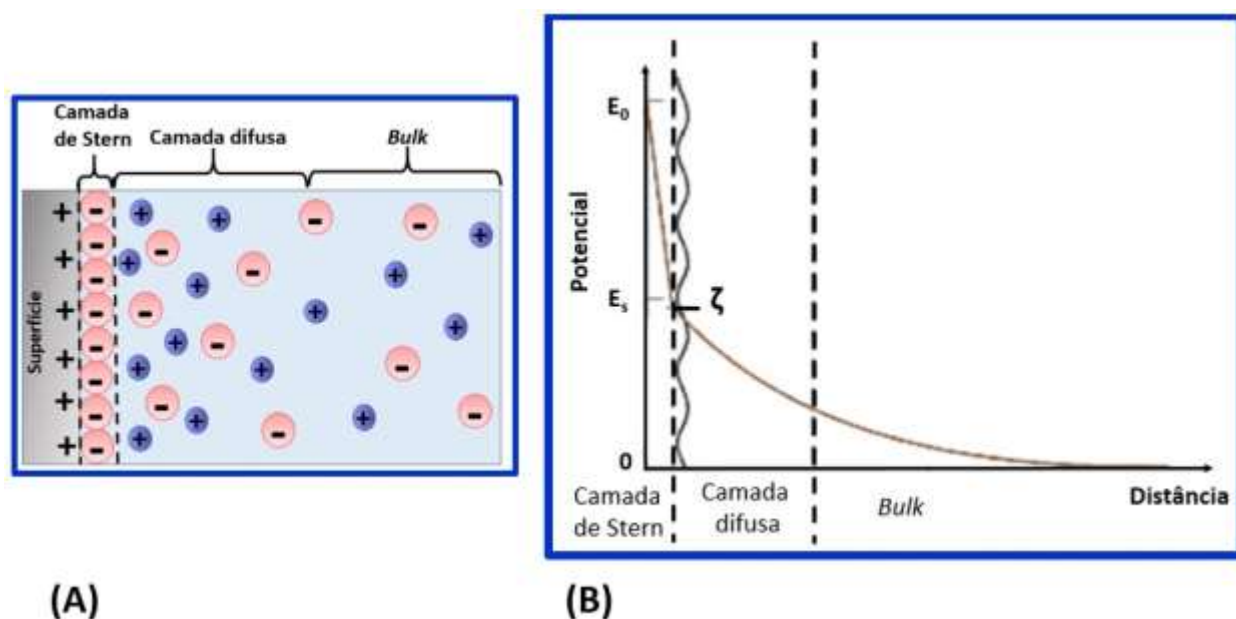


Figura 5: (A) Esquema representativo da estrutura de dupla camada elétrica segundo o Modelo de Stern, (B) variação do potencial elétrico em função da distância da superfície carregada.

A separação de cargas na interface promove uma diferença de potencial entre as camadas carregadas, semelhante à um capacitor de placas paralelas, e esse potencial decai conforme se distancia da superfície carregada [60], como esquematizado na figura 5 (B). Não é possível a determinação experimental do potencial elétrico da superfície, então, o que pode ser determinado é a diferença de potencial no limite entre a camada de Stern e a camada difusa, sendo conhecido como potencial zeta, que está indicado na figura 5 (B).

A estabilidade coloidal pode ser explicada pela teoria DLVO, que leva esse nome em referência à Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, duplas de pesquisadores que desenvolveram essa teoria de maneira independente nos anos 40 [49]. Na figura 6 é mostrado um diagrama de energia potencial (E_p) em que a linha tracejada representa as diferentes contribuições que mantêm o sistema estável, tais como forças repulsivas eletrostáticas (E_R) e

forças atrativas de van der Waals (E_A). Como indicado na figura 6, à medida que duas partículas se aproximam, a repulsão eletrostática entre elas provoca um aumento de energia potencial do sistema até uma determinada distância de aproximação, onde as contribuições repulsivas e atrativas se igualam, atingindo uma região de máximo, E_B . A partir desse ponto, uma mínima diminuição de distância causa agregação devido à predominância das forças atrativas de van der Waals. Dessa forma, quanto maior o valor de E_B , mais estável é a suspensão coloidal.

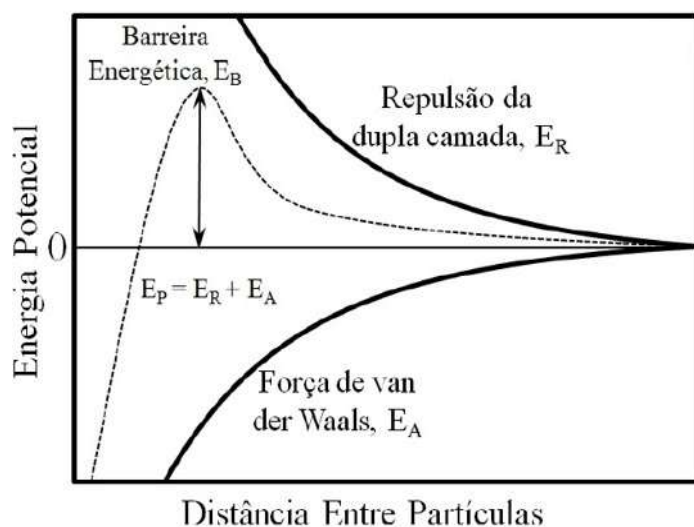


Figura 6: Gráfico representando a variação de energia potencial em relação à distância entre partículas. Extraído da referência [5].

Essa barreira energética pode ser associada diretamente à dupla camada elétrica, de modo que variações no sistema, como por exemplo aumento de força iônica e adição material com superfície ativa, podem causar a diminuição da espessura da sua espessura, promovendo agregação do material particulado. Essas variações podem ser acompanhadas por medidas de potencial zeta.

1.5. Supercapacitores

Impulsionado pelo avanço do setor tecnológico e pela busca por fontes de energia renováveis e sustentáveis, o estudo sobre dispositivos de armazenamento de energia vem crescendo a cada ano, visando o desenvolvimento de sistemas mais eficientes em termos de quantidade de energia acumulada e eficiência de liberação [7], [61], [62]. Ao longo das duas últimas décadas, os supercapacitores tornaram-se componentes-chave de produtos eletrônicos de uso diário, e também vem sendo muito usados em painéis solares, baterias automotivas e

objetos eletrônicos em geral. Mas a expansão dessa área de pesquisa depende do aperfeiçoamento de alguns fatores, como densidade de energia e potência, vida útil e custo.

O objetivo de grande parte das pesquisas em supercapacitores é o desenvolvimento de sistemas com capacidade de armazenamento semelhante às baterias porém que sejam capazes de descarregar em tempos relativamente curtos (como ocorre em capacitores convencionais) e ainda manter o baixo valor de produção [63].

Os estudos mais recentes vem explorando uma ampla gama de materiais para eletrodos e também a combinação entre eles, gerando materiais híbridos com características ainda mais interessantes quando preparados em escala nanométrica [64], [65]. Os tipos de materiais mais estudados para essas aplicações são os materiais derivados do carbono, óxidos e hidróxidos metálicos e também polímeros condutores [62], [66].

Um dos parâmetros pelo qual pode ser avaliado o crescente interesse pelo desenvolvimento de supercapacitores se relaciona com o número crescente de artigos científicos publicados no decorrer dos últimos anos. Na figura 7 (A) é mostrado o gráfico que relaciona o termo “*supercapacitors*” no título, palavras-chave ou resumo, desde 1995 até abril de 2016. Durante a pesquisa foi observado poucos artigos com esse termo a partir de 1976, ficando inativo durante alguns anos, reaparecendo na década de 90, sendo registrado um grande aumento a partir de 2005. Na figura 7 (B), a pesquisa é feita com o termo “*supercapacitors + nickel hydroxide*”, sendo encontrados cerca de 229 artigos desde 2002, com expressivo aumento a partir de 2011. A pesquisa foi feita no portal *Scopus*.

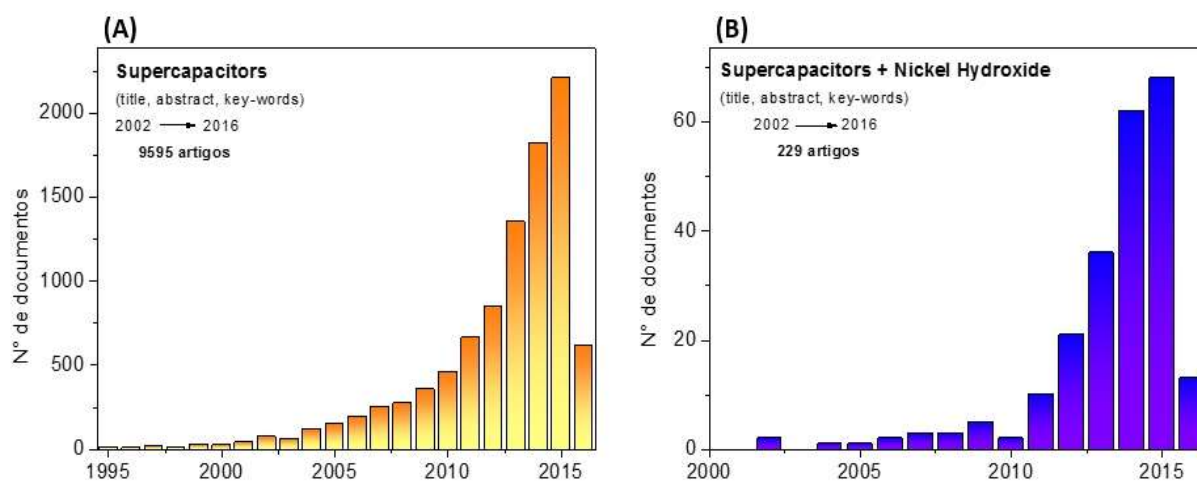


Figura 7: (A) Número de publicações contendo o termo “*supercapacitors*” no título, palavras-chave ou resumo entre os anos de 1995 e 2016. (B) Número de publicações contendo o termo “*supercapacitors + nickel hydroxide*” no título, palavras-chave ou resumo entre os anos de 2002 e 2016. A pesquisa foi feita na base de dados *Scopus* em 11/04/2016.

Os supercapacitores derivam da classe de capacitores convencionais, que são formados por duas placas paralelas, denominadas eletrodos, separadas por um material dielétrico. Quando uma diferença de potencial é estabelecida entre essas duas placas, carga opostas se acumulam na sua superfície, originando então um campo elétrico uniforme que armazena energia. Um esquema de um capacitor convencional é mostrado na figura 8.

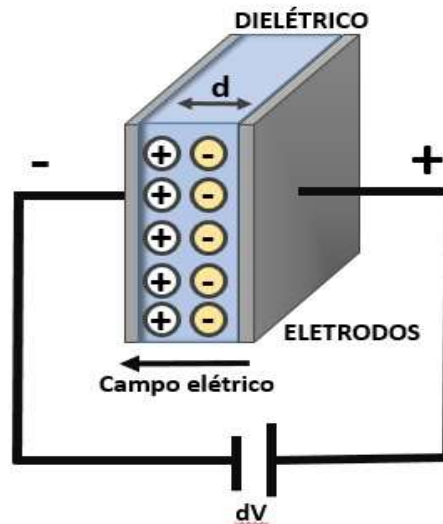


Figura 8: Esquema mostrando um capacitor convencional.

A energia gerada devido a separação de cargas pode ser representada pela capacitância, que é definida pela habilidade de um corpo em armazenar cargas elétricas [67] e pode ser calculada pela razão entre as cargas armazenadas (Q) e a voltagem aplicada (V) [68], como mostrado na equação (1). Além disso, essa mesma propriedade pode ser relacionada com a área das placas (A) e com a distância entre elas (d), como demonstrado na equação (2). Nessa relação matemática, o termo ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e ϵ_r é a constante dielétrica do material isolante utilizado.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2)$$

Os supercapacitores se diferenciam dos capacitores convencionais por dois principais fatores, a alta área superficial dos eletrodos e a pequena distância de separação entre as superfícies carregadas, uma vez que o armazenamento de cargas ocorre na interface eletrodo-eletrólito e não mais na camada dielétrica [6]. A combinação desses dois fatores leva a um grande incremento nos valores de capacitância, como pode ser previsto pela equação (2).

Dois principais parâmetros diferenciam os dispositivos de armazenamento de energia entre si, a densidade de energia e a densidade de potência. O primeiro, se relaciona à capacidade de armazenamento de energia, enquanto o segundo, se associa com a rapidez com que essa energia pode ser liberada pelo dispositivo [6], [69]. Por exemplo, as baterias, que tem como princípio de funcionamento a geração de energia a partir de reações eletroquímicas, são sistemas com alta capacidade de armazenamento, ou seja, alta densidade de energia, mas liberam essa energia de forma relativamente lenta, refletindo uma baixa densidade de potência, o que limita a sua utilização em alguns tipos de aplicação.

Para os capacitores convencionais, ocorre a situação oposta, devido ao mecanismo de funcionamento, eles têm baixa densidade de energia, mas conseguem fazer essa liberação de modo bastante rápido, pois não ficam restritos à velocidade das reações químicas, possuindo então alta densidade de potência. A escolha do melhor dispositivo depende da aplicação requerida.

A proposta de um supercapacitor é o armazenamento de energia semelhante às baterias e a liberação dessa energia de forma rápida, como ocorre em capacitores convencionais. Então, relacionando com os parâmetros discutidos acima, os supercapacitores devem contar com uma alta densidade de energia ao mesmo tempo que mantém uma alta densidade de potência.

No gráfico apresentado na figura 9, conhecido como Diagrama de Ragone, diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia são classificados conforme as suas densidades de energia e de potência. Pela figura 9 fica claro o comportamento intermediário que os supercapacitores ocupam entre as baterias e os capacitores convencionais [68], [6].

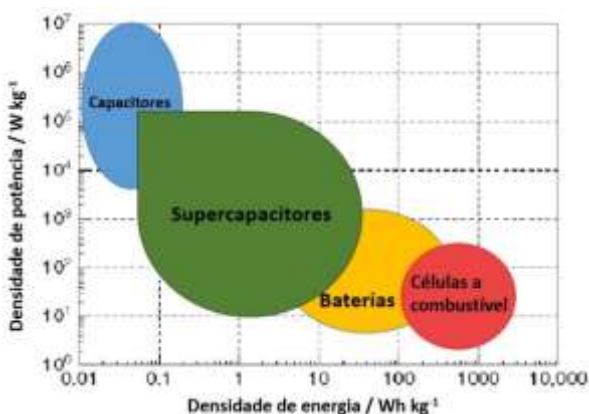


Figura 9: Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento e conversão de energia. O diagrama extraído da referência [6].

A classe de capacitores eletroquímicos se subdivide em dois grupos conforme o tipo do mecanismo de armazenamento de energia:

- Capacitores de dupla camada elétrica (*Electric Double-Layer Capacitors - EDLC*)
- Pseudocapacitores

Nos *EDLC's*, o armazenamento se deve a um processo puramente físico de acumulação de cargas na interface entre um eletrodo carregado e o eletrólito, ou seja, é um processo capacitivo, de modo que a capacitância é determinada pela separação de cargas nessa interface [65] (como mostrado na figura 10). Obviamente que distância de separação entre as camadas carregadas é muito menor do que a espessura de um dielétrico, proporcionando um grande incremento no valor de capacitância. Adicionalmente, a grande área superficial dos eletrodos fornece uma extensa área de contato entre eletrodo-solução, maximizando a capacidade de armazenamento de cargas. Esses dois parâmetros influenciam diretamente no cálculo da capacitância, como pode ser observado pela equação (2), demonstrada anteriormente.

Nos *EDLC's*, por não ocorrer transferência de cargas entre eletrodo e o meio líquido, praticamente não há desgaste do material devido às mudanças morfológicas, volumétricas ou químicas durante o processo de carregamento e descarregamento. Em razão disso, o processo de armazenamento de cargas é altamente reversível, garantindo ao dispositivo uma longa vida útil, operando com desempenho estável de cerca de 10^6 ciclos de carga/descarga, enquanto que baterias alcançam metade desse valor, cerca de 10^3 ciclos [65], [68]. As matérias primas mais utilizadas nessa classe de material são os derivados de carbono, como nanotubos, grafeno e carvão ativado devido à sua alta porosidade [7].

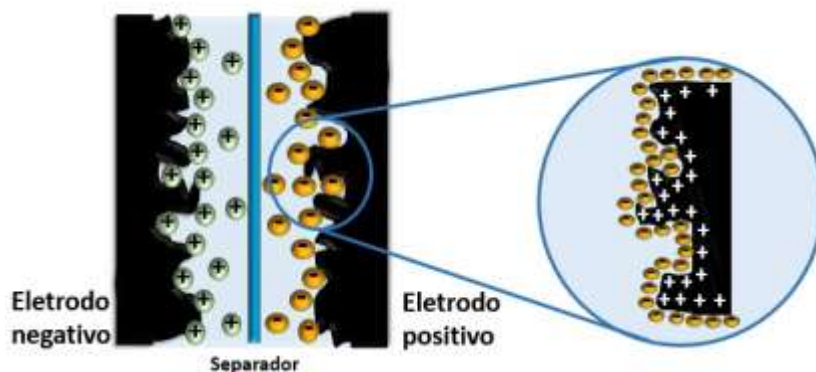


Figura 10: Esquema representativo de um capacitor de dupla camada elétrica. O autor (2016).

Os pseudocapacitores mantêm um mecanismo de armazenamento de cargas baseado em processos faradaicos. Quando potencial é aplicado ao sistema, reações rápidas e reversíveis de redução e oxidação ocorrem gerando cargas, semelhante ao processo que ocorre em baterias [65]. O material eletroativo que apresenta os melhores resultados de capacitância é o RuO_2 , assumindo um valor de capacitância teórico de 1360 F g^{-1} [6], porém tem custo relativamente alto e por isso novos materiais vem sendo pesquisados, por exemplo, polímeros condutores tais

como polianilina, polipirrol e derivado do politiofeno [66], [69], e também vários óxidos metálicos, V_2O_5 [70], MnO_2 [71], Co_3O_4 [72] e $Ni(OH)_2$ [73] e NiO [74].

A vantagem dos pseudocapacitores se relaciona com os maiores valores de capacitância e de densidade de energia alcançados, em comparação aos *EDLC's*, podendo isso ser relacionado ao fato de que os processos redox não ocorrem apenas na superfície do material, mas também conseguem atingir regiões mais internas [65]. Entretanto, os pontos negativos se devem ao desgaste físico do material durante sucessivos ciclos de redução e oxidação, o que reduz a vida útil do mesmo, e também a menor densidade de potência, sendo essa limitada pela cinética dos processos faradaicos, que em geral, são mais lentos do que os capacitivos [75].

A diferenciação entre materiais com capacitância de dupla camada elétrica e pseudocapacitância pode ser feita através de testes eletroquímicos como voltametria cíclica e testes de carga/descarga. Na figura 11 (A) é mostrado o perfil voltamétrico de um eletrodo *EDLC*, que apresenta uma forma retangular característica, mostrando que a resposta de corrente não varia com o potencial aplicado, resultado da ausência de processos faradaicos. A corrente associada a esse processo é denominada corrente capacitiva e se deve, exclusivamente, ao carregamento da dupla camada elétrica na interface. Na figura 11 (C), são mostrados os testes de carga e descarga, onde as curvas são praticamente lineares [7].

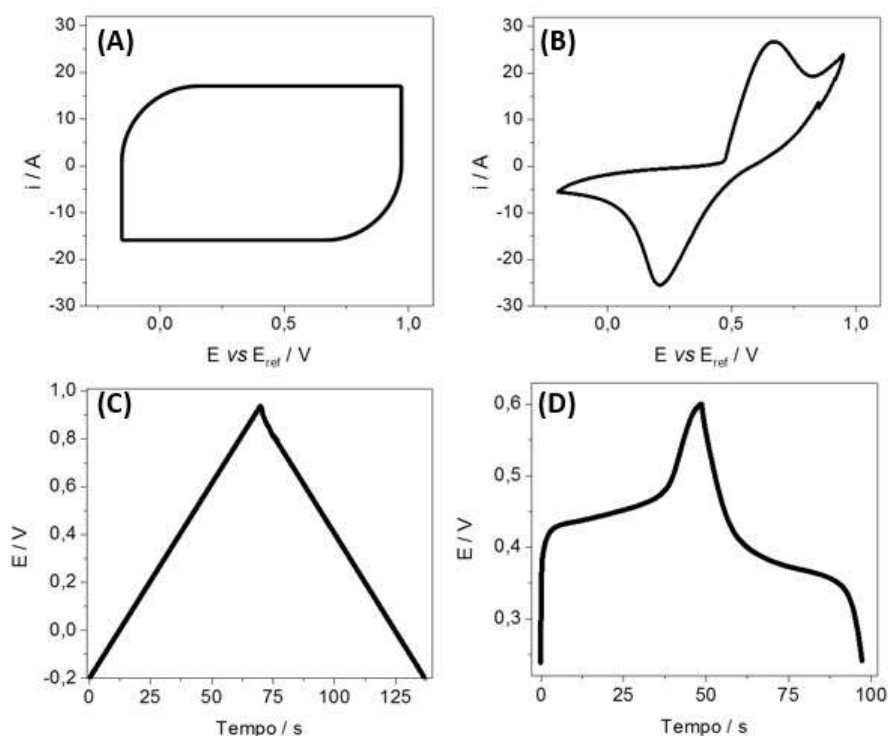


Figura 11: Testes eletroquímicos típicos para os diferentes tipos de supercapacitores. As imagens à esquerda, (A) e (C), representam o perfil voltamétrico e a curva de carga/descarga para materiais com capacitância de dupla camada elétrica, e na coluna à direita, (B) e (D), os mesmos testes mostrando o comportamento característico para materiais que apresentam pseudocapacitância.

Para o caso dos materiais pseudocapacitores, o armazenamento das cargas se deve às reações redox que ocorrem em determinados valores de potencial, havendo transferência de carga através da dupla camada elétrica, que podem ser evidenciadas nos voltamogramas cíclicos, figura 11 (B) e também nas curvas de carga e descarga, como mostrado na figura 11 (D).

Uma alternativa para melhorar ainda mais o desempenho dos supercapacitores é combinar materiais que armazenam energia pelo mecanismo capacitivo e, portanto, tem maior vida útil, como os derivados de carbono, com materiais eletroativos que acumulam carga via processos faradaicos e, então, fornecem maiores valores de capacitância, por exemplo os polímeros condutores e óxidos/hidróxidos de metais de transição. A junção desses diferentes materiais vem sendo aperfeiçoada com o intuito de melhorar a eficiência dos sistemas de armazenamento, uma vez que a combinação dos elementos bateria e capacitor operam num sistema uniforme, aumentando o potencial de trabalho durante o carregamento, graças às contribuições do componente ativo, mas com uma resposta cinética muito mais rápida, atribuída ao material com resposta capacitiva. Essa configuração caracteriza um material híbrido, que é uma boa alternativa para o desenvolvimento de dispositivos de alta performance, como indicado pelo diagrama apresentado na figura 12.

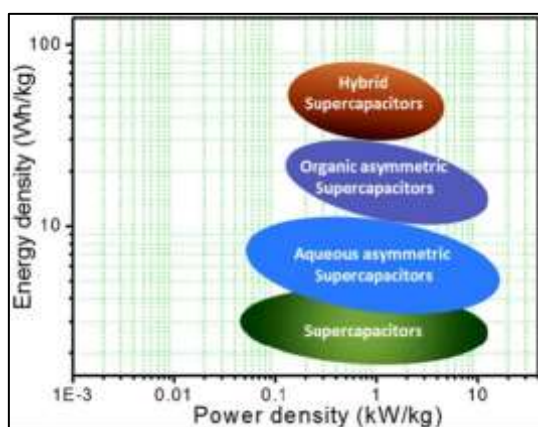


Figura 12: Gráfico de Ragone mostrando diferentes tipos de dispositivos obtidos para supercapacitores, reproduzido a partir da referência [7].

O esquema apresentado na figura 13 é uma simplificação das informações apresentadas no texto acima sobre os dispositivos de armazenamento de energia, trazendo as principais características de cada classe.

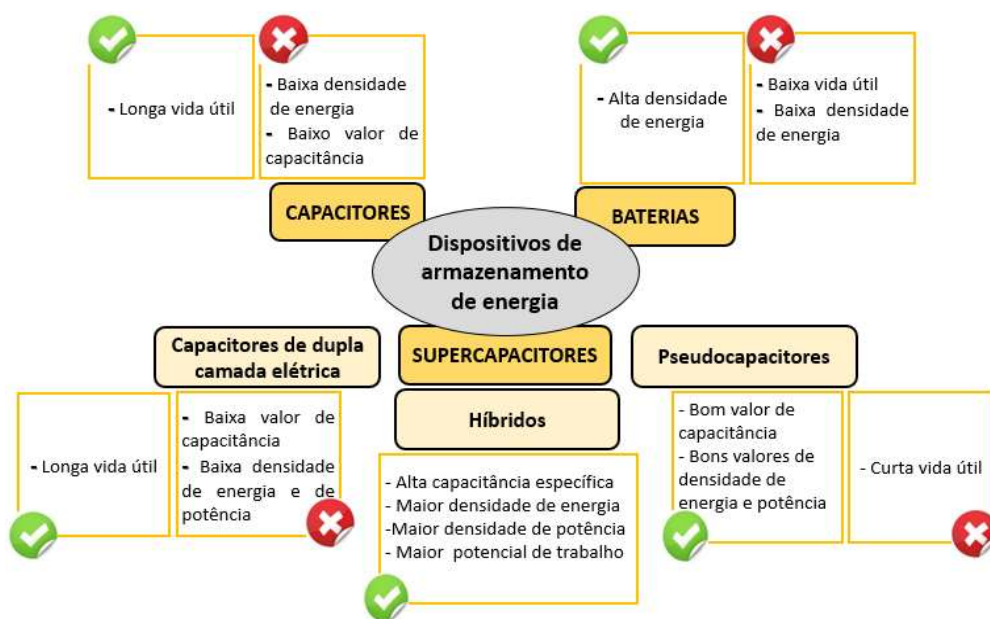


Figura 13: Esquema representativo das principais características dos diferentes dispositivos de armazenamento de energia.

De maneira geral, o campo de aplicação para supercapacitores é bastante amplo, ainda mais, considerando os avanços crescentes nas áreas de tecnologia e energia. A principal aplicação para os supercapacitores são em dispositivos de resposta rápida, que necessitam de pulsos intermitentes de alta energia e curta duração, tais como em portas automáticas, elevadores, microdispositivos eletrônicos, veículos híbridos e fontes de energia reserva, que entram em funcionamento no caso de falha do sistema principal, como dispositivo de memória de computadores e outros aparelhos eletrônicos.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

O trabalho tem como objetivo sintetizar quimicamente o Ni(OH)_2 na presença de dois tipos de surfactantes, um de caráter catiônico (CTAB) e outro de caráter aniônico (DBSNa), na presença e ausência de radiação ultrassônica e analisar como a presença das espécies orgânicas e do ultrassom podem afetar as características físico-químicas do material. Avaliar o potencial de aplicação dessas amostras em eletrodos para supercapacitores.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o Ni(OH)_2 na presença dos surfactantes DBSNa e CTAB, acima dos respectivos valores de CMC.
- Estudar o comportamento da solução coloidal obtida a partir das sínteses por análises de potencial zeta.
- Analisar a distribuição e tamanho das partículas através de imagens de TEM.
- Caracterizar estruturalmente os materiais por DRX, FTIR e TGA.
- Avaliar o comportamento eletroquímico por voltametria cíclica usando eletrodos de pasta de carbono
- Avaliar a potencialidade dos materiais sintetizados como material de eletrodos para supercapacitores.

3. Materiais e métodos

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem etapas de purificação: sulfato de níquel (NiSO_4) e hidróxido de potássio (KOH) foram obtidos da Synth. Nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), grafite (granulometria $<20\ \mu\text{m}$), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e N-metilpirrolidona (NMP) são provenientes da Sigma-Aldrich. O óleo mineral Nujol é da ADV Farma, obtido em drogaria. A água deionizada utilizada para preparo das soluções foi purificada pelo método Mili-Q (resistência = $18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$).

3.2. Síntese química do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / surfactantes

3.2.1. Síntese química na presença de agitação magnética

A reação de precipitação química do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi realizada pela adição lenta de KOH $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ sobre a solução precursora de níquel, em concentração de $10\ \text{mmol L}^{-1}$ (sem surfactante), sob agitação magnética constante, até que houvesse um leve excesso de íons OH^- . Esse procedimento foi feito a temperatura ambiente, cerca de 25°C . A dispersão de coloração verde obtida nessa etapa, foi transferida para eppendorfs e centrifugada em centrífuga Eppendorf Mini Spim, em $13400\ \text{rpm}$, por 15 minutos. O sobrenadante foi retirado e o precipitado lavado com água deionizada, seguido de nova centrifugação. Essa etapa de lavagem foi realizada duas vezes para assegurar a remoção de moléculas fracamente adsorvidas. O material final foi transferido para dessecador a temperatura ambiente por 3 dias para que o excesso de umidade fosse retirado.

O mesmo procedimento foi repetido para as outras duas soluções de síntese, mantendo a solução precursora em concentração de $10\ \text{mmol L}^{-1}$, e assumindo para o DBSNa concentração de $10\ \text{mmol L}^{-1}$ e para CTAB , $5\ \text{mmol L}^{-1}$. A condição para essa síntese foi a de que as duas espécies estivessem acima das respectivas concentrações micelares críticas (CMC), que é de $2,9\ \text{mmol L}^{-1}$ [76] para o DBSNa e de $0,92\ \text{mmol L}^{-1}$ para o CTAB [77].

Para os resultados de caracterização de FTIR, DRX, TGA e VC, as amostras foram preparadas a partir de NiSO_4 , e para as técnicas de potencial zeta, MET e os testes para supercapacitores foram feitos a partir de soluções preparadas com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

3.2.2. Síntese química na presença de radiação ultrassônica

A reação de precipitação química do Ni(OH)_2 foi realizada pela adição rápida de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a solução NiSO_4 10 mmol L^{-1} e foi realizada na presença de radiação ultrassônica. Foi usado sonicador Sonics Vibra-cell VCX 130, com uma ponta de titânio imersa no meio reacional, a radiação foi aplicada durante 5 minutos, com 20 % de amplitude e frequência igual a 20 kHz, à temperatura ambiente. Um esquema do aparato experimental é mostrado na figura 14.



Figura 14: Sonda ultrassônica Sonics Vibra-cell VCX 130 utilizada na síntese química.
Fonte: <http://www.splabor.com.br/blog/sonicador/sonicador-agitacao-promovida-por-energia-ultra-sonica/>

A mesma síntese foi repetida para as outras soluções de síntese: NiSO_4 (10 mmol L^{-1}) / DBSNa (10 mmol L^{-1}) e NiSO_4 (10 mmol L^{-1}) / CTAB (5 mmol L^{-1}). Os materiais obtidos a partir dessa rota foram centrifugados, lavados e secos em dessecador da mesma maneira descrita acima para o material proveniente da síntese química com agitação magnética.

3.2.3. Caracterização dos materiais obtidos por síntese química

Potencial Zeta: foram utilizadas as dispersões coloidais provenientes da síntese química na presença de agitação magnética e ultrassom, imediatamente após à sua preparação. As análises foram realizadas em equipamento Stabino Control 2.00.23. Os procedimentos aplicados foram a determinação do potencial zeta e testes titulométricos com adição de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento JEOL, JEM 1200EX-II, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, utilizando grade de cobre de 400 *mesh* (Ted Pella, Inc.), revestidos com filme de FORMVARTM e carbono amorfo de aproximadamente 10 nm de espessura. Com potencial de funcionamento de 120kV. As amostras foram preparadas com as dispersões

coloidais recém-sintetizadas, pelo método de gota inversa. Nesse método, 10 μL da solução é aplicado sobre uma superfície e com o auxílio de uma pinça, a grade de cobre é colocada em contato com essa gota por cerca de 2 minutos, de maneira que fique sobre a grade apenas uma pequena quantidade de amostra. Em seguida as grades foram resfriadas à aproximadamente -2°C , utilizando uma mistura fria composta por água, acetona e sal, por alguns minutos até que fosse observada o seu congelamento. Então, essas foram transferidas para dessecador para secagem à temperatura ambiente e baixa pressão. Esse procedimento foi realizado com dois dias de antecedência às análises.

Difração de Raios-X (DRX): as análises foram realizadas com os materiais em pó, após as etapas de centrifugação, lavagem e secagem. As análises de DRX das amostras preparadas com agitação magnética foram feitas em equipamento Shimadzu XRD-6000 e as amostras sintetizadas na presença de ultrassom foram feitas em difratômetro PANalytical, X'Pert PRO MPD, de propriedade da Universidade Estadual de Londrina. Nas duas análises foi usado como fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): análises feitas em espectrômetro Bomem Hartman e Braun, MB-serie B-100, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 acumulações. As pastilhas foram preparadas utilizando 2 mg da amostra em pó e 200 mg de KBr, que foram homogeneizadas em almofariz de ágata, em seguida colocadas em uma pastilhador e comprimidas, em prensa hidráulica, com pressão de 10 toneladas, por 2 minutos.

Análise Termogravimétrica (TGA): testes realizados em equipamento STA 449F3 Júpiter, operando em atmosfera de N_2 , com rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

Voltametria cíclica (VC): os testes eletroquímicos utilizaram eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificados com o material provenientes das sínteses químicas como eletrodo de trabalho. A pasta de carbono foi preparada na proporção de 50% de grafite, 30% de óleo mineral Nujol e 20% do modificador, nesse caso, o produto da síntese química. Essa proporção foi baseada no trabalho de Neiva *et al.* [78]. Os componentes da pasta, após serem devidamente pesados, são misturados em almofariz / pistilo de ágata e homogeneizados por 25 minutos. A pasta pronta foi pressionada contra uma cavidade de cerca de 0,2 mm de profundidade em um suporte de plástico de 0,4 mm de diâmetro, que conta com um fio de cobre acoplado para que se mantenha o contato elétrico, sendo esse o eletrodo de trabalho. O mesmo foi submetido à polimento sobre uma folha de papel para a fixação da pasta na cavidade e polimento da superfície. Terminada essa etapa de preparação, o eletrodo foi acoplado a uma cela

eletroquímica com eletrodo espiral de platina como contra eletrodo e como referência, Ag/AgCl/Cl⁻_{sat.} Realizou-se testes voltamétricos em KOH 0,1 mol L⁻¹, em velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de -0,2 a 0,9 V. Todos os testes eletroquímicos foram feitos em potenciostato Ivium Stat.

3.2.4 Preparação de eletrodos de pasta de carbono para testes de supercapacitores

Nessa etapa foram utilizados como modificador os materiais sólidos obtidos a partir das sínteses químicas por agitação magnética e também por ultrassom, para a preparação de pastas que foram aplicadas sobre eletrodos flexíveis de malha de carbono.

A pasta foi preparada na seguinte proporção em massa: 80% do material modificador, 10% de grafite em pó e 10% de PVDF, que age como aglutinante, essa proporção foi baseada no trabalho citado na referência [79]. Esses três componentes são misturados em almofariz / pistilo de ágata por cerca de 10 minutos, e então é adicionado algumas gotas de NMP, para que seja formada a pasta. Essa mistura é deixada sob agitação magnética por aproximadamente 12 horas, e então é aplicada sobre os eletrodos de malha de carbono, baseado no método *Doctor Blade* [80], que consiste no espalhamento da suspensão sobre a malha de carbono, que está imobilizada sobre um substrato sólido com a ajuda de um bastão, formando um filme fino, que é levado à estufa, em 100°C por 12 horas. Após a secagem do material, a malha de carbono foi cortada, originando eletrodos com área de 3,0 cm². Na figura 15 é mostrado um esquema representativo da preparação do eletrodo.

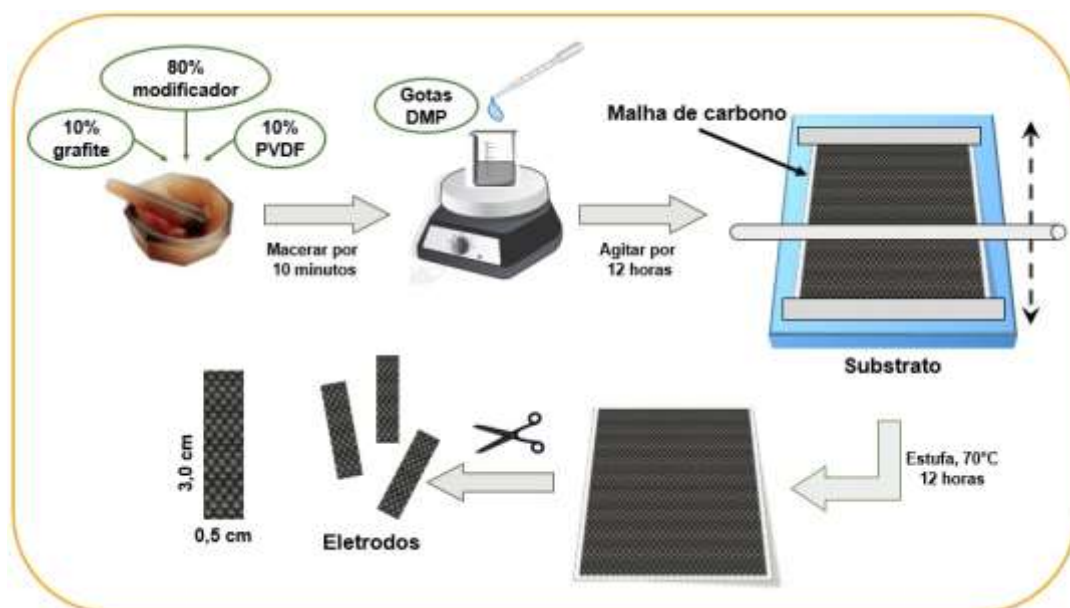


Figura 15: Esquema representativo da preparação dos eletrodos de pasta de carbono para aplicação nos testes para supercapacitores.

Os testes de voltametria cíclica e curvas galvanostáticas de carga e descarga foram feitos em eletrólito KOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando os eletrodos preparados de malha de carbono como eletrodo de trabalho, placa de aço e Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.

A figura 16 apresenta um esquema geral das etapas experimentais e das técnicas de caracterização descritas acima.

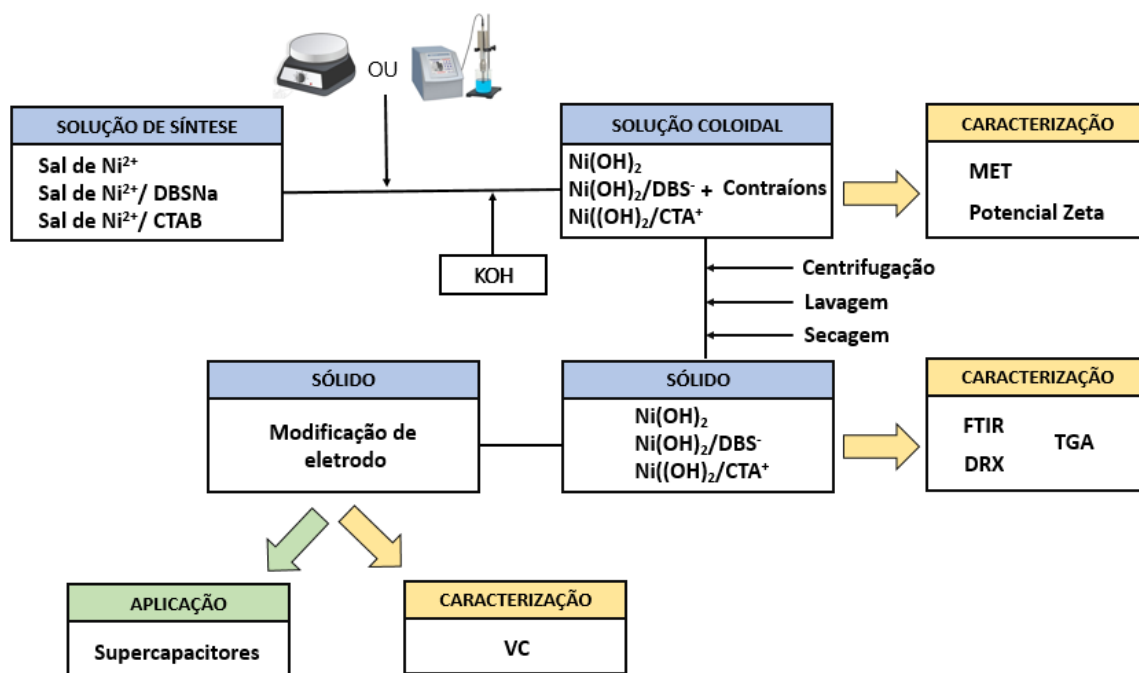
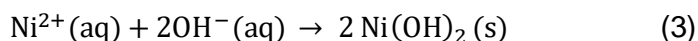


Figura 16: Esquema representativo simplificado das etapas experimentais e das técnicas de caracterização.

4. Resultados e discussão

4.1. Sínteses químicas realizadas na presença de agitação magnética e de radiação ultrassônica

Na síntese química, a adição direta de base sobre os íons Ni^{2+} gera imediatamente o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que se mantém suspenso em solução por um determinado tempo e pode ser isolado por centrifugação. As suspensões que contêm íons DBS^- apresentam um comportamento um pouco diferente, se mantendo estável por um tempo maior em relação às demais amostras, indicando que a presença do surfactante aniônico melhora a estabilidade do coloide.



É conhecido de outros trabalhos da literatura, que sínteses realizadas a temperatura ambiente ou baixas temperaturas favorecem a formação da fase alfa e sínteses realizadas em altas temperaturas originam materiais com estruturas mais organizadas, semelhantes à fase beta [29]. A fim de comparação, as sínteses com agitação magnética foram realizadas em 10°C e à temperatura ambiente e então as amostras foram encaminhadas para análises de DRX e FTIR. Entretanto, não foi possível observar diferenças nas análises dos materiais preparados nas duas diferentes temperaturas. Esses dados não foram mostrados nesse trabalho. As demais técnicas de caracterização foram realizadas apenas para as amostras sintetizadas à temperatura ambiente.

4.2. Potencial zeta (ζ)

4.2.1. Análises de ζ das soluções de síntese

A medida do ζ pode ser feita por diferentes métodos. O equipamento utilizado para as medidas nesse trabalho usa o conceito de potencial de fluxo. A cela de medida é uma câmara cilíndrica de Teflon, com um pistão oscilante. Quando a solução de análise é adicionada, uma fração das partículas carregadas da amostra interagem com a parede da cela e ficam imobilizadas, gerando uma dupla camada elétrica. Com o movimento oscilatório do pistão, a nuvem iônica móvel da camada de partículas imobilizadas é movimentada para cima e para

baixo, produzindo uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, que é proporcional ao ζ das partículas [8], como esquematizado na figura 17.

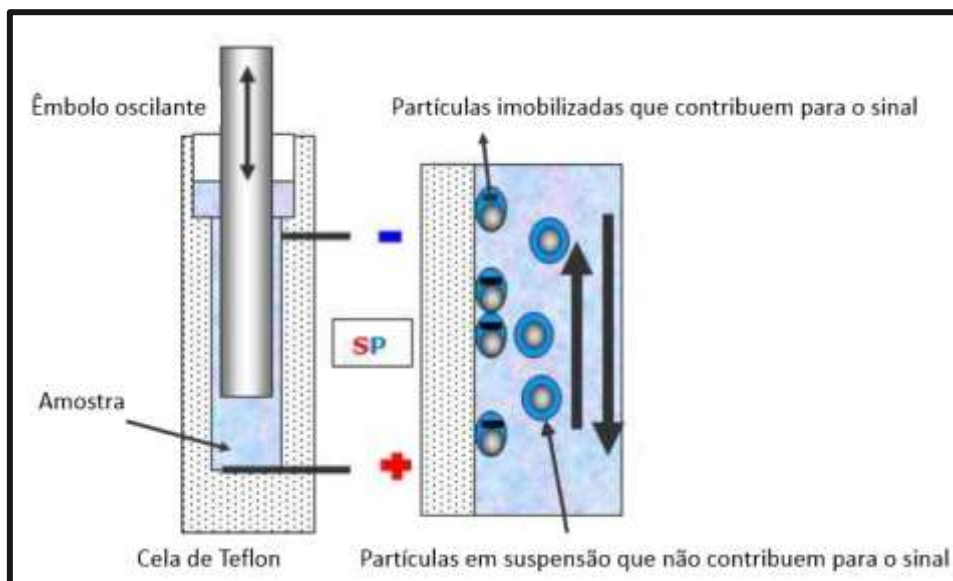


Figura 17: À esquerda: esquema experimental do cilindro de Teflon e o pistão oscilante. À direita: intervalo entre o cilindro e o pistão mostrando as partículas imobilizadas na parede da cela e as partículas da suspensão. A deformação da nuvem iônica das partículas aderidas contribuem para a diferença de potencial observada entre os eletrodos, representando a carga das partículas na interface. Imagem adaptada do manual do equipamento [8].

As medidas de ζ tem como objetivo investigar a distribuição de cargas em torno de uma superfície carregada [60]. Então para conhecer o sistema, inicialmente foram analisadas as soluções nas mesmas concentrações utilizadas nas sínteses propostas acima. Para esses testes iniciais, as soluções analisadas foram (A) CTAB 5 mmol L⁻¹, (B) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / CTAB 5 mmol L⁻¹, (C) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹, (D) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / DBSNa 10 mmol L⁻¹, (E) DBSNa 10 mmol L⁻¹. As medidas ζ para as amostras foram monitoradas durante cerca de 65 segundos, mostrando valores aproximadamente constantes dentro desse intervalo de tempo. Para cada solução, as medidas foram feitas em triplicata, sendo que a barra de desvio padrão é representada no gráfico da figura 18.

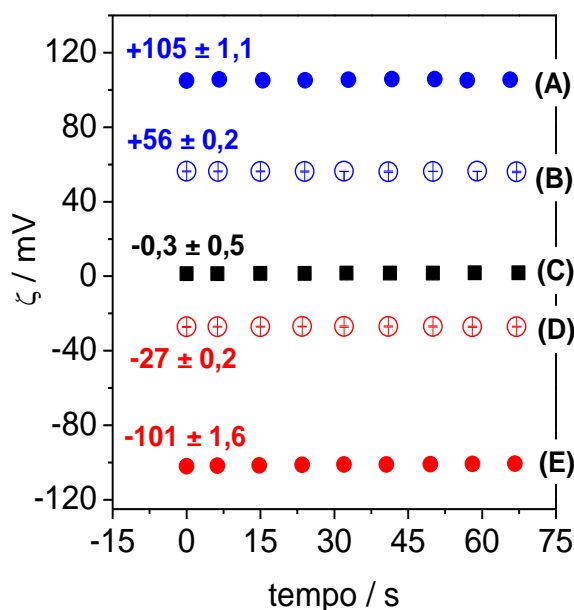


Figura 18: Análises de ζ das soluções de síntese: (A) CTAB 5 mmol L⁻¹, (B) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / CTAB 5 mmol L⁻¹, (C) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹, (D) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / DBSNa 10 mmol L⁻¹, (E) DBSNa 10 mmol L⁻¹. S/N = 3.

As análises de ζ para a solução Ni(NO₃)₂ apresentam valores próximos de zero, figura 18 (C), como esperado para uma solução tipicamente iônica, sem aglomerados carregados. No mesmo gráfico, os resultados indicados como (A) e (E) se devem às soluções dos surfactantes CTAB e DBSNa, com valores de +105 mV e -101 mV, respectivamente, indicando a presença de micelas eletricamente carregadas de acordo com a natureza de cada espécie tensoativa. Os valores de ζ para as soluções contendo 10 mmol L⁻¹ de Ni(NO₃)₂ e surfactante, foram menores em razão das interações coulômbicas entre os agregados carregados e o excesso de íons em solução [81]. Para a solução Ni(NO₃)₂/CTA⁺, cujos valores são mostrados na figura 18 (B), o valor de +56 mV reflete as interações entre a micela carregada positivamente e os ânions nitrato do meio. No caso da solução Ni(NO₃)₂/DBS⁻, as micelas carregadas negativamente estão circundadas de íons Ni²⁺, que por manterem uma dupla valência, modificam a dupla camada elétrica em maior extensão, como sugerido pelo valor médio de ζ de -27 mV, na figura 18 (D).

4.2.2. Análises de ζ após a síntese do Ni(OH)₂ e Ni(OH)₂ / surfactantes – Influência de agitação magnética e ultrassom.

Nessa seção, são apresentadas as análises de ζ realizadas imediatamente após as sínteses químicas com o objetivo de avaliar o efeito da radiação ultrassônica sobre o produto

formado. A critério de comparação, nas sínteses em que não foi empregado o ultrassom, a agitação magnética foi utilizada para a homogeneização. Daqui em diante será usado a sigla US para se referir ao ultrassom e AG para a agitação magnética.

Na figura 19 são mostradas as medidas de ζ para as seguintes amostras: (A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / CTA^+ (US), (B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / CTA^+ (AG), (C) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (AG), (D) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (US), (E) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / DBS^- (AG), (F) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / DBS^- (US). Os valores de ζ foram medidos em um intervalo de tempo de 65 segundos, sendo estáveis dentro dessa faixa. As medidas foram feitas em triplicata, a média dos valores e a barra de desvio padrão são representados no gráfico da figura 19.

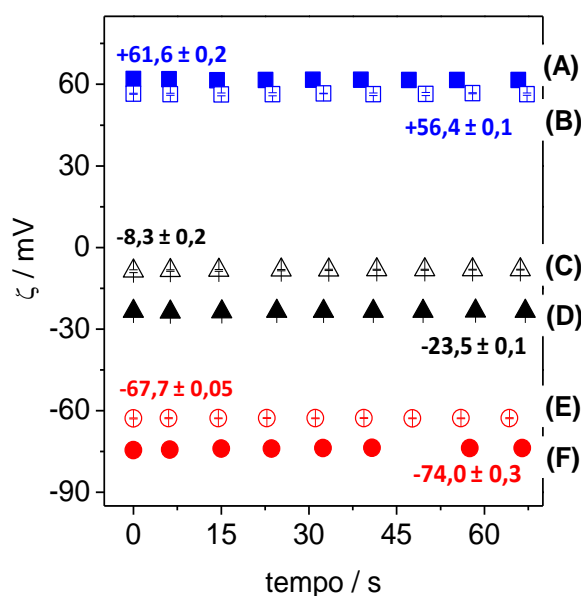


Figura 19: Análises de ζ das dispersões obtidas imediatamente após a síntese do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em condições de silêncio (sem ultrassom) e com ultrassom, sendo: (A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / CTA^+ (US), (B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / CTA^+ (AG), (C) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (AG), (D) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (US), (E) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / DBS^- (AG), (F) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / DBS^- (US). S/N = 3.

A seção 4.1 mostra a reação de formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a qual ocorre por adição de base. Quando o pH do meio atinge valores de pH em torno de 10, ocorre a abstração de prótons da superfície do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, resultando em uma carga superficial negativa da partícula. Os dados do gráfico 19, em (C) e (D), indicam valores de ζ maiores para a amostra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sintetizada na presença de US, -23,5 mV, em relação à dispersão preparada sob AG, -8,3 mV. Esse efeito pode ser associado ao processo de cavitação acústica. Como citado na seção 1.3, no momento do colapso das cavidades, grande quantidade de energia é liberada gerando diversos efeitos físicos, como microjatos e ondas de choque, que ao atingir a partícula sólida, deformam a sua superfície e modificam sua morfologia [43], [52], [48]. Esse processo amplia a exposição de sítios de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, aumentando a extensão da desprotonação de íons H^+ , justificando o valor de ζ mais

negativo para essa amostra. Além disso, já é bem elucidado em literatura que a síntese assistida por ultrassom promove o aumento drástico no número de defeitos estruturais [42], aumentando ainda mais os efeitos interfaciais do hidróxido de níquel.

As amostras $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$, apresentam comportamento similar entre si, como mostrado pelos resultados das análises ζ na figura 19 (A) e (B), sendo que em condições de ultrassom o aumento nos valores de ζ não foi tão evidente. A amostra sintetizada na presença de AG, registrou um valor de +56,4 mV, bastante próximo ao da solução precursora (+56 mV, figura 18 (B)), indicando que as micelas de CTA^+ tem um efeito tão forte na resposta do ζ que as possíveis modificações na superfície das partículas de Ni(OH)_2 afetam muito pouco a medida.

As suspensões $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$, cujos resultados de ζ são mostradas na figura 19 (E) e (F), registram valores negativos e maiores em relação à solução de Ni(OH)_2 sem surfactante. Contrariamente ao observado para as soluções contendo íons CTA^+ , a presença de íons DBS^- afeta diretamente a estrutura química do Ni(OH)_2 [82]–[84], levando ao arranjo estrutural alfa, desordenado e com maior espaçamento lamelar. É conhecido que devido aos defeitos estruturais, as micelas de DBS^- podem ser intercaladas entre as folhas do Ni(OH)_2 , havendo assim, um excesso de cargas negativas em torno das partículas. A intercalação se dá, possivelmente, em razão do contato íntimo entre íons Ni^{2+} e as moléculas ou micelas do surfactante na etapa anterior à síntese. Quando é adicionada base para a formação do hidróxido, as espécies tensoativas podem ser “arrastadas” para a estrutura lamelar que está sendo formada, em razão das interações eletrostáticas, podendo ficar alocadas no espaço interlamelar ou na superfície das partículas. Essa observação, em associação com a desprotonação dos grupos superficiais em meio alcalino, justifica os valores de ζ encontrados. Ainda, como citado acima, a radiação ultrassônica promove um aumento na desordem natural da estrutura do Ni(OH)_2 , promovendo a intercalação de maior número de espécies do surfactante, causando o incremento no valor de ζ na amostra preparada em condição sonoquímica (-74 mV) em comparação à amostra de mesma composição preparada em condição de silêncio (-62 mV).

Os valores de ζ são diretamente relacionados com a estabilidade coloidal, soluções consideradas estáveis apresentam valores maiores de ζ em função da repulsão eletrostática entre as partículas [85]. Considerando as amostras apresentadas aqui, a observação macroscópica aponta que a dispersão $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$, sintetizada tanto na presença como na ausência de ultrassom, se mantém estável por várias horas enquanto as demais amostras precipitam dentro de alguns minutos, mesmo as que foram sintetizadas sob radiação ultrassônica permanecem estáveis por alguns minutos a mais, mas acabam também sofrendo precipitação. Para o Ni(OH)_2 sem surfactante, essa observação pode ser explicada pelas forças repulsivas fracas que induzem a agregação, uma vez que apresentam baixos valores para o ζ . As amostras $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ apresentam valores relativamente altos para as análises de ζ , teoricamente, isso

indica que as soluções deveriam ser estáveis, entretanto, a precipitação ocorre, indicando que os altos valores registrados se devem apenas aos agregados de íons CTA^+ , de modo oposto ao o que ocorre em $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$, no qual os altos valores de ζ se referem à repulsão eletrostática que garante a estabilidade dessas amostras. A figura 20 traz imagens do comportamento macroscópico das dispersões estudadas em diferentes tempos após a síntese.

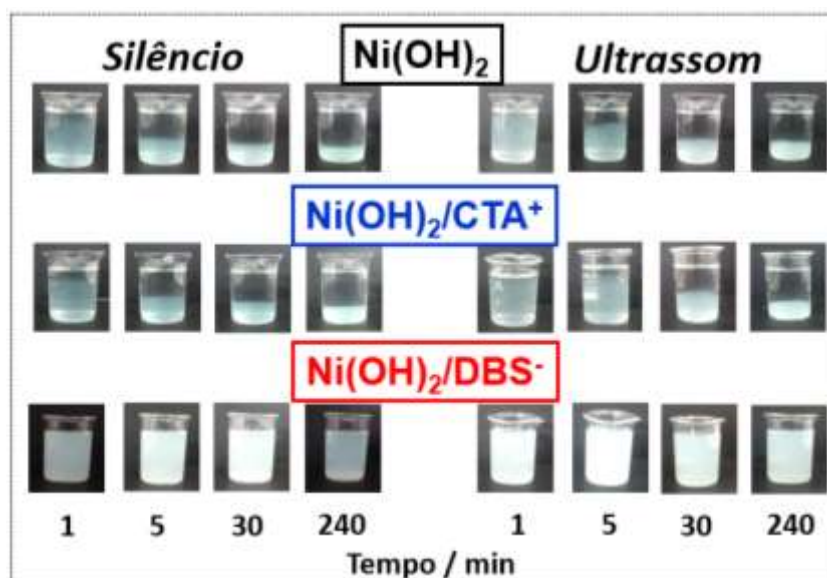


Figura 20: Imagens das suspensões Ni(OH)_2 e surfactante em diferentes tempos após a síntese realizadas em condições de silêncio e ultrassom.

4.2.3. Análises de ζ durante a síntese do Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / surfactantes - Influência do surfactante

Com a intenção de investigar mais detalhadamente as interações entre as micelas e o Ni(OH)_2 , o ζ foi medido “*in situ*” durante a formação das partículas, assim, as adições de base às soluções de Ni(OH)_2 com e sem surfactantes foram realizadas e as variações no ζ acompanhadas simultaneamente. Esses experimentos foram realizados em condição de silêncio devido à configuração do equipamento, não permitindo o acoplamento do ultrassom de ponta. Mas acredita-se que o comportamento deve ser o mesmo em ambas condições de síntese, apenas ocorrendo em maior extensão quando é usada radiação ultrassônica.

Primeiramente, foi avaliado o comportamento das soluções contendo apenas os surfactantes durante o aumento de pH do meio em razão da adição de KOH. As curvas de ζ vs. volume adicionado de base para DBSNa e CTAB estão apresentados na figura 21. É possível observar que as cargas superficiais das micelas em ambos surfactantes são sensíveis à

presença de íons K^+ e OH^- , pois apresentaram grandes variações nos valores de ζ , tendendo à zero à medida que o pH da solução aumenta. Esse resultado pode ser associado ao incremento da força iônica no meio em razão da contínua adição de íons, aumentando a densidade de cargas na camada difusa e, conseqüentemente, a compressão da dupla camada elétrica [49], como explicado pelo gráfico de potencial do Modelo de Stern, representado na figura 5 (B), da seção 1.2.3.

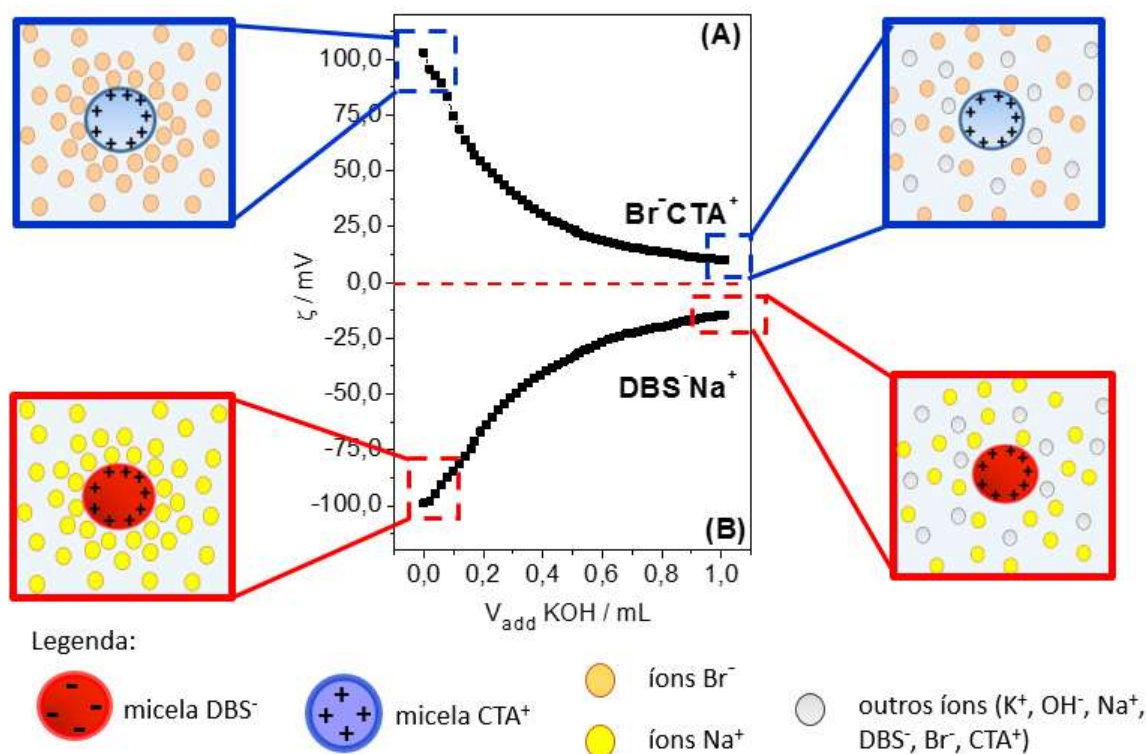


Figura 21: Perfil de variação do ζ com de 20 μL adições de KOH 1 mol L^{-1} em (A) CTAB (5 mmol L^{-1}) e (B) DBSNa (10 mmol L^{-1}). As figuras nas laterais do gráfico são apenas ilustrativas com a intenção de esquematizar a distribuição iônica em cada momento do experimento.

Já conhecendo o comportamento assumido pelos surfactantes frente à adição de KOH, os experimentos de formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com e sem surfactantes são mostrados na figura 22. No primeiro gráfico (figura 22 (A)) os resultados para a formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem qualquer surfactante se inicia em valores de potencial ζ próximo a zero, por ser uma solução iônica típica, no decorrer das adições o valor do potencial aumenta positivamente devido aos defeitos estruturais, como as vacâncias de hidroxilas, como já descrito anteriormente [86], [87]. Esses defeitos ocasionam um caráter positivo da partícula recém-formada. Na região do volume equimolar de íons OH^- , em torno de 0,2 mL, é alcançado um máximo valor de potencial ζ (+46 mV) que logo em seguida decai, a partir do excesso de KOH em razão da desprotonação do Ni-

OH, diminuindo dessa forma, o caráter positivo das partículas. O perfil da curva, a partir desse ponto, se assemelha bastante aos resultados encontrados para o fenômeno de compressão da dupla camada elétrica, mostrados na figura 21.

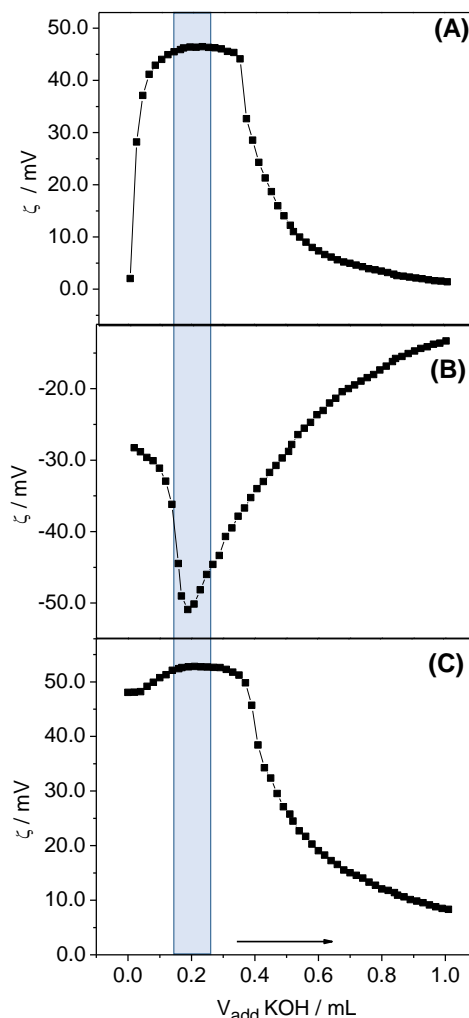


Figura 22: Análises de ζ em função do volume adicionado de KOH 1,0 mol L⁻¹ às soluções de partida: (A) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹, (B) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / DBSNa 10 mmol L⁻¹, (C) Ni(NO₃)₂ 10 mmol L⁻¹ / CTAB 5 mmol L⁻¹. As adições de KOH foram realizadas em alíquota de 20 μL . A região destacada se refere ao volume de equivalência estequiométrica.

Para a amostra contendo íons DBS⁻, gráfico (B) da figura 22, o ζ inicial está na faixa de -30 mV, em razão da presença de micelas de caráter negativo. Conforme as adições de KOH foram feitas e o Ni(OH)₂ imediatamente formado, há uma redistribuição de cargas em torno dessas micelas devido a remoção dos íons Ni²⁺, deixando mais evidenciado a carga negativa dos agregados micelares. Como visto na análise da figura 22 (A), nos estágios iniciais de formação do Ni(OH)₂, há o predomínio de caráter positivo em razão dos defeitos estruturais, e então nesse caso, ocorre interação eletrostática com íons do surfactante aniônico, sendo

possível a incorporação desses entre as lamelas positivas de Ni(OH)_2 , fato que concorda com os resultados encontrados em outras técnicas de caracterização discutidas adiante. Essas partículas mantêm uma carga superficial negativa em razão do alto pH. A sequência de observações apresentadas justifica o perfil da curva na figura 22 (B), que se inicia com a queda dos valores de ζ , até alcançar um máximo em -50 mV, no volume estequiométrico da reação, a partir desse ponto, não há mais íons Ni^{2+} livres, o que explicaria o consequente aumento nos valores de potencial ζ em razão do excesso de KOH e o perfil já conhecido para a compressão de dupla camada elétrica [49].

Na figura 22 (C) é mostrado o mesmo procedimento para a solução contendo íons níquel e CTA^+ , o resultado é bastante semelhante ao da amostra de Ni(OH)_2 sem surfactante. A principal diferença reside no valor de ζ inicial, +47 mV, que se deve à alta concentração de micelas carregadas positivamente, repelindo íons Ni^{2+} . Porém, durante a formação do Ni(OH)_2 , o CTA^+ apresenta pouca influência, como evidenciado pela similaridade entre as curvas representadas na figura 22 (A) e (C).

Para aprofundar a discussão sobre a interação de Ni(OH)_2 e surfactantes foi analisado o processo de dissolução das partículas, para isso, alíquotas de HCl foram adicionadas aos compósitos recém preparados, em paralelo, a resposta de ζ e variação de pH foram monitoradas simultaneamente e são mostrados na figura 23.

Na figura 23 (A) são mostradas as variações de ζ para o Ni(OH)_2 sintetizado sonoquimicamente, o valor inicial é de -40 mV em razão do excesso de cargas negativas na superfície das partículas de Ni(OH)_2 que ocorre a partir da desprotonação de grupos hidroxila em pH em torno de 10, como já comentado anteriormente. Com as adições de íons H^+ , o valor de ζ cai drasticamente devido à protonação dos grupos Ni-O^- alcançando potenciais positivos, +25 mV, que indicam a presença de grupos carregados positivamente, possivelmente, Ni-OH_2^+ , configuração obtida pela incorporação de um segundo íon H^+ . Em seguida, há a liberação da molécula H_2O e Ni^{2+} para a solução, essa etapa é representada pelo primeiro decaimento de pH no gráfico. Após uma pequena região de equilíbrio, os valores de ζ aumentam novamente até +60 mV, em virtude da diminuição do tamanho das partículas na etapa anterior de dissolução parcial, de maneira que a razão carga/massa é significativamente aumentada. Na sequência, os valores apresentam uma diminuição se aproximando de zero indicando a total dissolução das espécies obtendo-se uma solução iônica ácida.

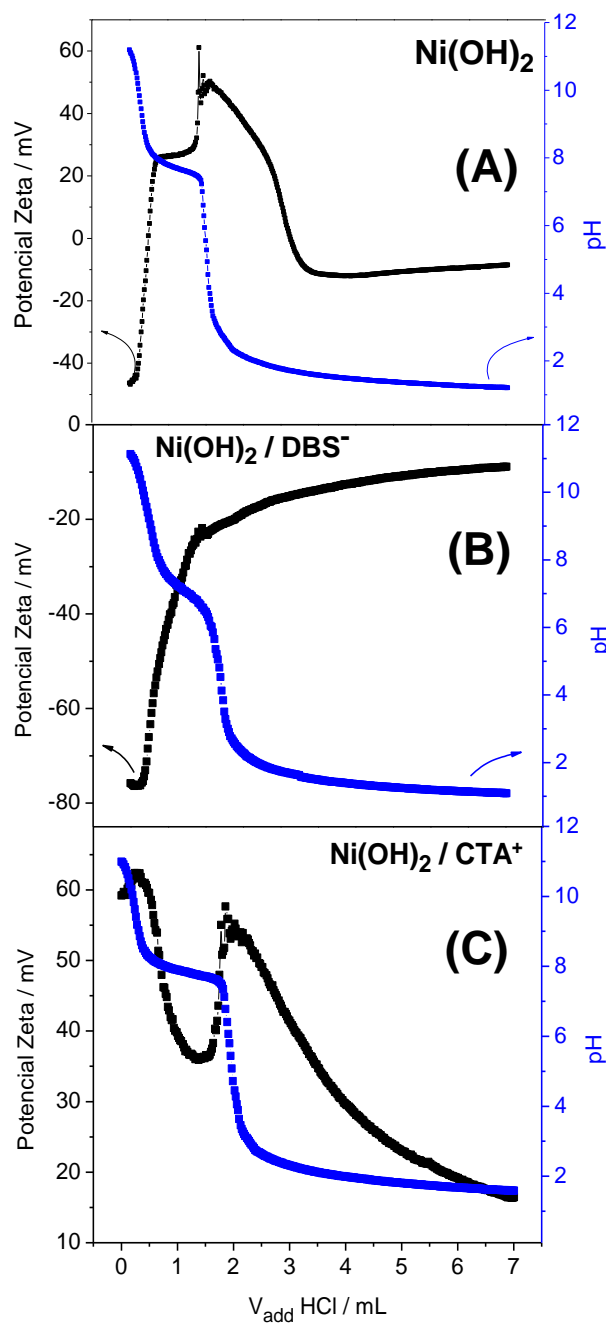


Figura 23: Medidas de ζ e pH em função do volume de HCl adicionado às suspensões de Ni(OH)_2 com e sem surfactantes, preparadas na presença de radiação ultrassônica. As alíquotas de HCl foram de 30 μL .

As modificações na dissolução na amostra $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ são mostradas na figura 23 (C), o comportamento inicial é levemente diferente do observado para a amostra sem surfactante. Nesse caso, deve ser considerado que há dois diferentes processos ocorrendo simultaneamente, um deles é a dissolução das partículas de Ni(OH)_2 e o outro está associado a presença de micelas de CTA^+ e as modificações na sua dupla camada elétrica devido às adições de HCl. O ζ

se inicia em torno de +60 mV, sendo possível observar que com poucas adições de ácido há um discreto incremento nos valores de ζ , na mesma região que foi observada no gráfico acima (23 (A)), indicando a protonação dos sítios Ni-O, como comentado previamente e corroborando a diminuição dos valores de pH. Seguindo com adições, os valores de ζ registram uma diminuição, observação não esperada considerando os resultados discutidos para a amostra apenas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nesse caso, há uma forte competição entre a grande concentração de íons CTA^+ no meio e a própria dissolução do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sendo que a contribuição do primeiro evento se sobrepõe a outros efeitos de carga. As consequentes adições de HCl indicam comportamento similar às observações já discutidas para o gráfico (A) dessa mesma figura, salvo um leve deslocamento no ponto de equivalência observado, provavelmente devido à competição descrita acima.

Para a amostra $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{DBS}^-$, mostrado na figura 23 (B), as medidas de ζ se iniciam em torno de -70 mV. Em uma primeira observação, os perfis dessas curvas se mostram bastante distintas das demais amostras pois não mostram evidências de mudanças de carga superficial e de dissolução das partículas, isso pode estar associado à alta concentração do surfactante aniônico. Porém, analisando as informações de pH, os pontos equivalentes à carga positiva e dissolução do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são registrados em regiões pouco diferentes em relação aos outros gráficos, mostrando que é necessário maior volume de HCl para atingir tais pontos e isso resulta do fato que as interações entre DBS^- e as folhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são realmente mais fortes.

As análises de ζ são extremamente importantes para a compreensão da magnitude de estabilidade das suspensões coloidais, fornecendo também resultados que auxiliam o entendimento das espécies em solução, antes, durante e depois da etapa de preparação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, permitindo uma melhor compreensão da influência dos surfactantes e também da rota de síntese abordada sobre os produtos formados.

4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Ainda como parte da caracterização das dispersões $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com/sem surfactantes, imagens de MET foram obtidas a partir das dispersões recém preparadas na presença de agitação magnética (AG) e ultrassom (US). Na figura 24 (A) e (B) são mostradas diferentes magnificações para a amostra contendo apenas $\text{Ni}(\text{OH})_2$ preparada com agitação magnética. Na imagem em (A) é observado que o material formado se apresenta sob a forma de aglomerados aproximadamente esféricos, com tamanho em torno de 100 nm, concordante com outros trabalhos de literatura [88], [89]. Na imagem em (B), é observado que dentro desses aglomerados, estão presentes partículas bastante pequenas e com tamanhos variados, associadas ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, distribuídas dentro de cada aglomerado de maneira desigual, havendo regiões em que é possível notar a presença de um maior número de partículas.

As imagens na figura 24 (C) e (D), são referentes à síntese do Ni(OH)_2 sintetizado com ultrassom. Comparando as imagens da coluna esquerda para as duas amostras, em menor magnificação, é claramente visível a diferença na distribuição geral das partículas. Para a amostra preparada com agitação magnética, os pontos escuros referentes ao Ni(OH)_2 estão concentradas em regiões globulares bem definidas, enquanto que a amostra Ni(OH)_2 (US) exibe partículas distribuídas de maneira mais uniforme, sem a presença de aglomerados. Para as imagens em maior magnificação, pode-se dizer que as partículas não têm um formato definido e são bastante pequenas, provavelmente menores do que 10 nm.

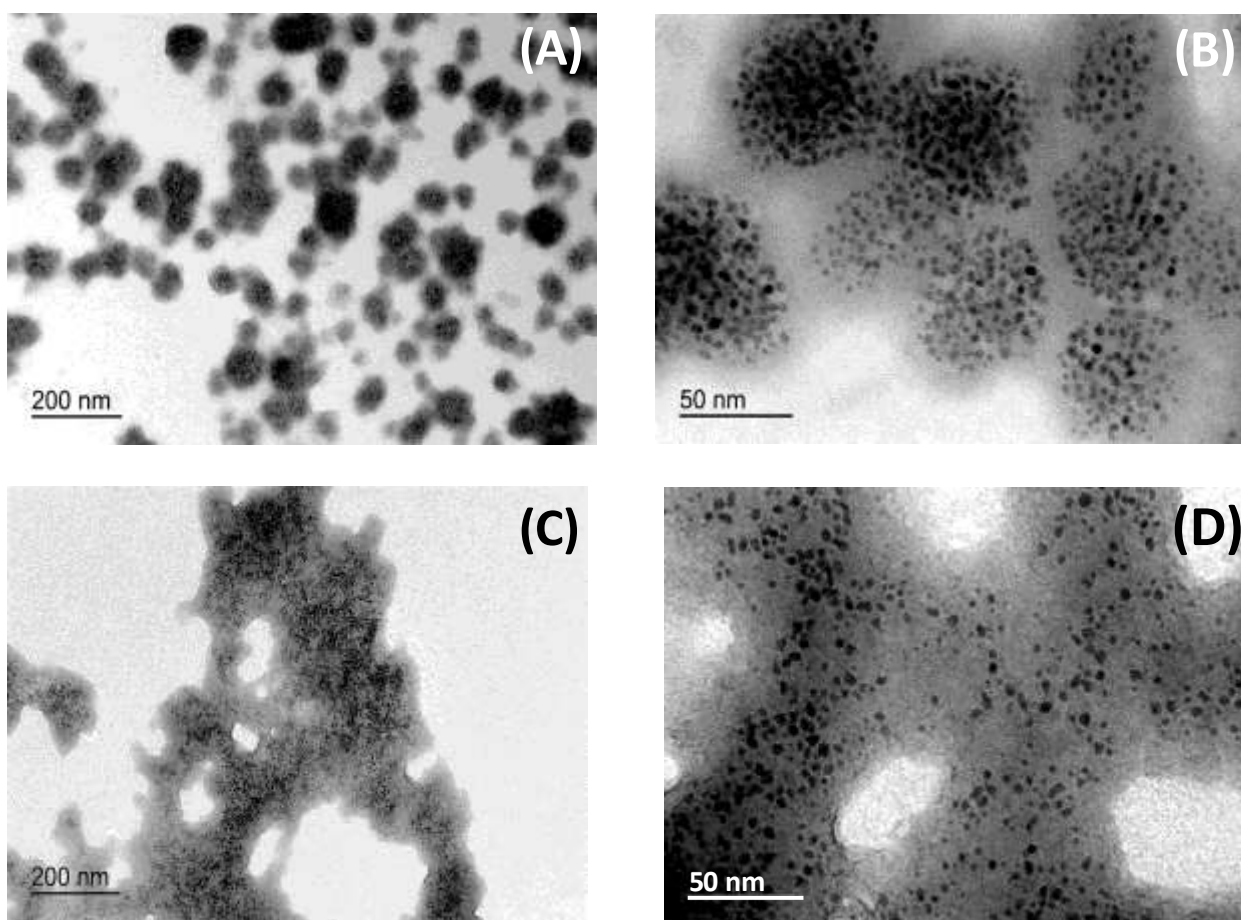


Figura 24: Imagens de MET para amostras em diferentes magnificações (A) Ni(OH)_2 (AG), (B) Ni(OH)_2 (AG), (C) Ni(OH)_2 (US), (D) Ni(OH)_2 (US).

Alguns trabalhos que tratam de precipitação química do Ni(OH)_2 na presença do ultrassom, garantem que essa rota promove a formação de materiais em nano escala [35], [89], [90]. Analisando as imagens da figura 24, as duas amostras possuem partículas muito pequenas, sendo difícil diferenciá-las por essa técnica, de modo que seria necessário medidas com microscópio eletrônico de alta resolução. Esses mesmos trabalhos afirmam que a síntese com ultrassom contribui para a formação de partículas mais estáveis, mesmo na ausência de agentes estabilizantes, desfavorecendo o processo de aglomeração mesmo após a síntese.

Dessa forma, comparando as imagens obtidas para a síntese com AG e US apenas para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, pode-se supor que a presença da radiação ultrassônica realmente exerceu um efeito de manter as partículas mais afastadas entre si, resultando em uma melhor dispersão em relação ao comportamento observado na imagem mostrada na figura 24 (A), que indica uma proximidade maior entre elas, podendo ser um indício de uma tendência à aglomeração, mas outros testes precisariam ser feitos para confirmar essa suposição.

Na figura 25 todas as amostras foram preparadas na presença de ultrassom, e são mostradas em dois diferentes aumentos (50.000 e 100.000 vezes), para (A) e (B) - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{DBS}^-$, (C) e (D) - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CTA}^+$. A figura 25 (A) apresenta o perfil de distribuição geral da amostra com surfactante DBS^- , sendo bastante diferente das imagens apresentadas na figura 24. Segundo Zhou *et al.* [91], que usou o mesmo surfactante na síntese de nanopartículas de cobre, as espécies aniônicas podem interagir com as partículas metálicas e formar um “filme molecular” na superfície, evitando a interação e aglomeração entre elas. Em outro trabalho [92], também envolvendo partículas de cobre, as imagens apresentadas pelo autor, referente às nanopartículas metálicas e esse mesmo surfactante, tem um comportamento parecido à figura 24 (A). Para a figura 25 (B), obtida em maior magnificação, aparentemente, as partículas estão mais próximas umas das outras, comportamento bastante diferente do observado quando não há a presença do surfactante (figura 24 (D)).

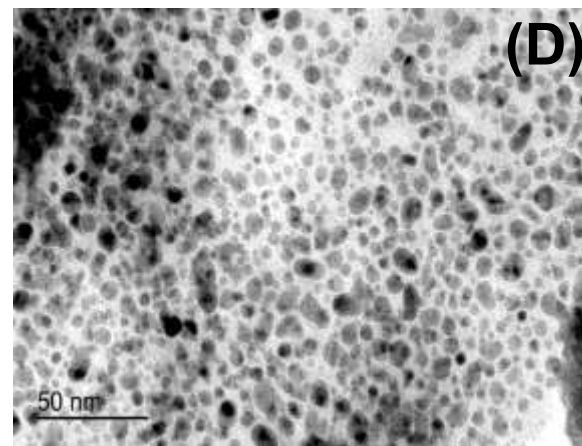
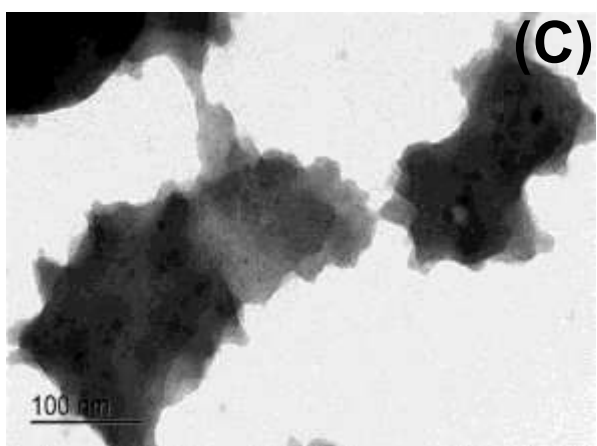
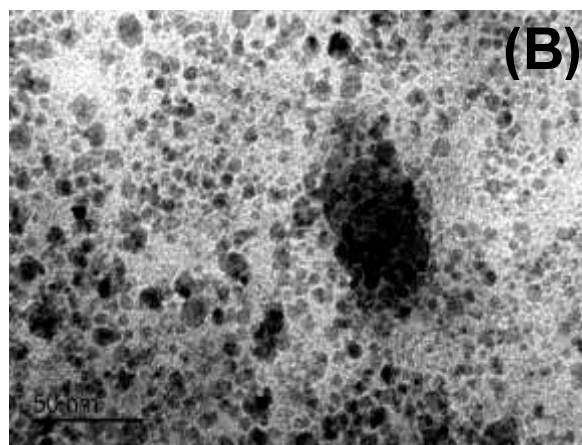
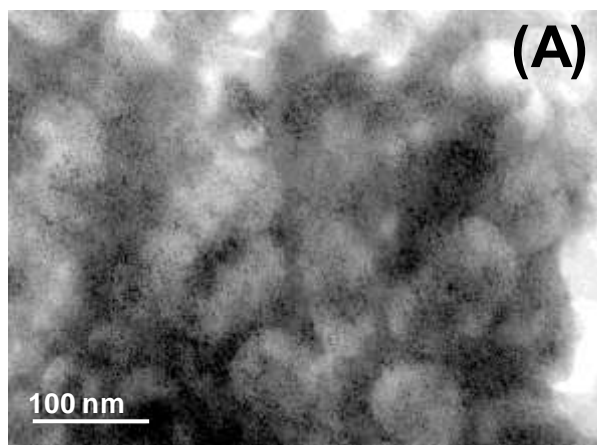


Figura 25: Imagens de MET para amostras em diferentes magnificações (A) $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ US, (B) $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ US, (C) $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ US, (D) $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ US.

A imagem na figura 25 (C), contendo íons CTA^+ , apresenta um comportamento, a princípio, diferente da amostra com DBS^- para a mesma magnificação, mostrando uma aparência mais homogênea. Porém, para a imagem com aumento de 100.000 vezes, é possível observar melhor as partículas, as quais se mantêm em escala manométrica e com ampla distribuição de tamanhos e formas. Analisando essas imagens não é possível distinguir diferenças entre os dois materiais preparados com os surfactantes, porém, se relacionarmos com as amostras sem os agentes tensoativos, é visível as diferenças em questão da melhor distribuição nas amostras sem a presença dos surfactantes.

4.2. Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X é a principal técnica de caracterização para a investigação de diferentes formas cristalográficas, de onde podem ser extraídas informações sobre o grau de organização estrutural e segundo a Lei de Bragg (equação 4), calcular as distâncias interlamelares do Ni(OH)_2 , a partir do pico de difração (001).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

Onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda da radiação (0,154056 nm), d_{hkl} é a distância interplanar basal para o índice hkl e θ é o ângulo de Bragg. O conhecimento sobre a cristalinidade do material permite uma melhor compreensão das propriedades eletroquímicas e também dos processos de intercalação que ocorrem em eletrodos modificados por Ni(OH)_2 . Na figura 26 (A) e (B) são mostrados os padrões de difração para os materiais sintetizados sob agitação magnética (AG) e ultrassom (US), respectivamente. As atribuições dos picos foram feitas com base em padrões cristalográficos já elucidados em literatura.

Comparando os resultados obtidos, é possível observar a semelhança entre os perfis de difração do Ni(OH)_2 e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$, tanto para condições de ultrassom como de silêncio. Em ambos difratogramas, a distribuição e posição dos picos são bastante similares, sendo possível sugerir que a presença do surfactante catiônico não foi capaz de provocar mudanças relevantes na estrutura do hidróxido lamelar. A presença de picos estreitos e intensos indica que o material apresenta uma boa organização, com periodicidade estrutural ao longo das lamelas. As amostras sintetizadas sob agitação magnética mostram picos característicos da fase beta nas posições $20,2^\circ$, $33,2^\circ$, $37,8^\circ$ e $59,0^\circ$ referentes à família de planos (001), (100), (101) e (110) respectivamente [93], [25], [29], [94]–[96]. Para as amostras obtidas na presença de radiação

ultrassônica, os picos característicos da fase beta são observados basicamente nas mesmas posições, exceto pelo pico caracterizado por (001), o qual sofreu um leve deslocamento no sentido de menores ângulos, sendo agora registrado em 19°.

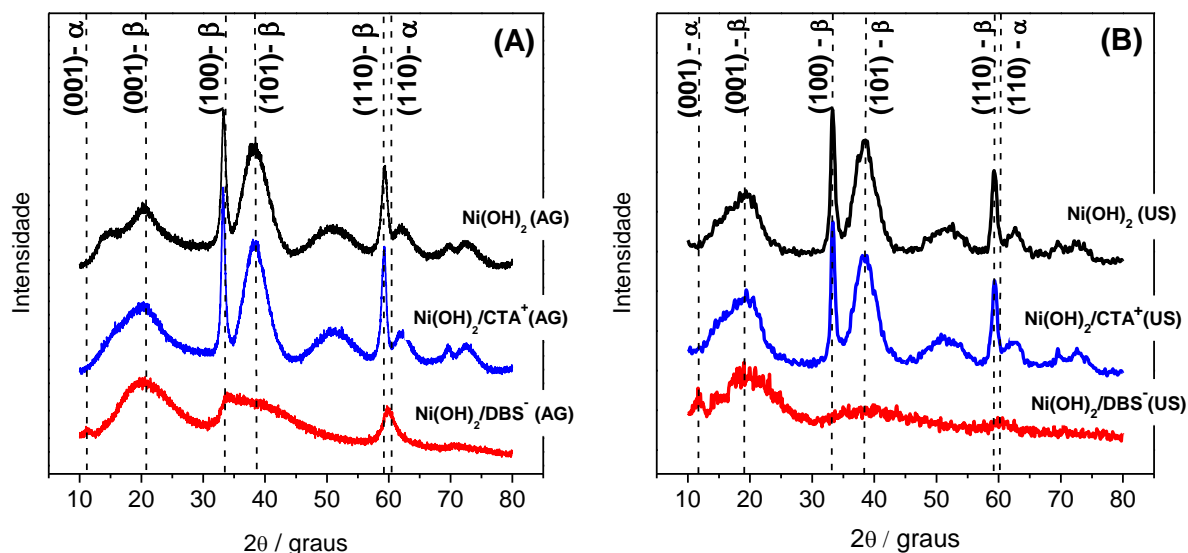


Figura 26: Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas em: (A) agitação magnética (AG) e (B) radiação ultrassônica (US).

A família de planos (001), na região de 2θ próximo a 20°, reflete a distância interplanar e esses valores foram calculados pela lei de Bragg obtendo 4,40 Å, para as amostras preparadas com AG, e 4,67 Å no caso de amostras sintetizadas na presença do US. Essa diferença é bastante sutil sendo difícil associá-la a uma modificação referente às sínteses, pois seria necessário a repetição dos testes para confirmar a reincidência desse comportamento. Além disso, os picos de difração registrado nessa região mostram um caráter assimétrico, remetendo a uma estrutura pouco organizada das lamelas ao longo do eixo *c*, indicando que a síntese de Ni(OH)₂ e Ni(OH)₂/CTA⁺ não gerou um material puramente na fase beta, havendo regiões com diferentes distâncias interlamelares, justificando o perfil mais alargado do pico [97]. Esse comportamento ocorre para as duas rotas de síntese, entretanto, é mais evidenciada a assimetria do pico para a amostra sintetizada sob radiação ultrassônica, em razão da síntese bastante turbulenta, gerando material com estrutura menos ordenada.

Na figura 26 (A) e (B) em vermelho, são mostrados os difratogramas para o Ni(OH)₂ modificado com o surfactante DBSNa, os quais são bastante diferentes em relação às demais amostras, se destacando pela pouca definição dos picos, indício da presença de estrutura com baixo nível de organização e falta de periodicidade ao longo do material [29]. Esses difratogramas

mostram sinais característicos da presença da fase alfa como o pico em torno de 11° que se refere ao plano (001), a região de desordem turbostrática, entre 30° e 45° , em que é observado um sinal bastante largo e assimétrico, sendo reflexo do empilhamento randômico das lamelas ao longo do eixo cristalográfico c [27], [98], acarretando em diferentes valores de distância interlamelar [98]. E por fim, a presença de um pico pouco intenso em torno de 60° que se refere ao plano (110). Porém, os difratogramas também apresentam um sinal alargado na região em torno de 20° , que como mostrado por Rajamathi *et al.* [99], é indicativo da presença da fase beta mal cristalizada (β_{bc}).

Dessa forma, essas observações indicam que a síntese na presença de surfactante aniônico promove a formação de um material bastante desorganizado estruturalmente, sendo possível detectar pelas análises de DRX, picos de difração referentes tanto à fase alfa quanto à fase beta mal cristalizada, evidenciando a formação de um material com espaçamentos interlamelares irregulares. Esse tipo de arranjo da estrutura do hidróxido já foi reportado em literatura [27], [28], [97] e é explicado pela existência de defeitos estruturais ou deficiência de grupos hidroxila nas lamelas, o que lhes fornece um caráter positivo, favorecendo a entrada de ânions e moléculas de água no espaço interlamelar garantindo o maior espaçamento entre as camadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A fase $\beta_{bc}\text{-Ni}(\text{OH})_2$ geralmente é favorecida através de processo de precipitação química [29].

Ainda comparando os difratogramas de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{DBS}^-$, é possível verificar que as amostras obtidas na presença de ultrassom mostram perfil mais desorganizado em relação às sintetizadas em condição de silêncio, pois os picos da região de desordem turbostrática e em torno de 60° são de baixa intensidade e também mais alargados. Além disso, é detectado o pico relativo à presença de fase alfa, em $2\theta = 11^\circ$, que apresenta ter maior intensidade que o mesmo pico registrado no difratograma da figura 26 (A). Porém, como as análises da figura 26 (B) estão bastantes ruidosas e os picos apresentam baixa intensidade, não podemos fazer afirmações, pois essas variações podem estar relacionadas com a quantidade de material utilizada na análise.

Como já foi citado na introdução, o processo de cavitação acústica causa uma grande desordem no meio reacional, pois o processo de colapso das cavidades de ar gera pontos localizados de alta temperatura, o que contribuem para o aumento da temperatura da solução. Combinando isso com dados de literatura [29], [100], à maiores temperaturas, a reação de precipitação química do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ favorece a formação de fase beta mal cristalizada ou fase puramente beta, portanto, em um primeiro momento poderia ser esperado que através da síntese com ultrassom houvesse uma predominância da presença dessa fase (β ou β_{bc}). Outro fator que pode contribuir para a formação da fase beta na presença de ultrassom é a grande desordem causada ao sistema durante a aplicação da radiação, de maneira que essa turbulência poderia

promover a saída de ânions e moléculas de água que não estivessem adsorvidas de modo tão intenso no interior das lamelas.

Como conclusão parcial para essa análise, verificamos que a presença da radiação ultrassônica não causou modificações no tamanho das partículas em relação às amostras sintetizadas apenas com o ultrassom. E em relação aos surfactantes, foi evidenciado que as espécies aniônicas promovem modificações estruturais relevantes ao Ni(OH)_2 , mudando sua organização estrutura, provavelmente devido à intercalação dessas espécies entre as lamelas, enquanto que a presença do surfactante CTAB não causou o mesmo efeito.

4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

Continuando a etapa de caracterização, foram realizados também análises de FTIR. Na figura 27 (A) e (B) são mostrados os espectros para as amostras sintetizadas em agitação magnética e ultrassom, respectivamente. O Ni(OH)_2 , por ser um material bastante estudado tem seu espectro de FTIR muito bem elucidado em literatura [15], [24], [43], [94], [96], [58], sendo as bandas características localizadas em 442 cm^{-1} referente ao modo de vibração do estiramento Ni-O; 521 cm^{-1} atribuído ao modo de deformação angular simétrica fora do plano do Ni-O-H. Na região entre 1000 e 1500 cm^{-1} se apresentam as bandas relativas a presença de ânions intercalados, como grupos sulfatos e carbonatos, o sinal em torno de 1630 cm^{-1} é atribuído ao modo de deformação angular das moléculas de água intercaladas. Em maiores valores de número de onda, tem-se o típico sinal da vibração de estiramento dos grupos O-H da água, em 3433 cm^{-1} , e por fim, em 3645 cm^{-1} , é evidente uma banda intensa e estreita referente à vibração de estiramento de grupos OH^- altamente organizados na lamela do hidróxido de níquel que não estão interagindo com ânions, sendo essa a principal evidência da formação da fase beta, como apresentado por [24], [101], [99], [102].

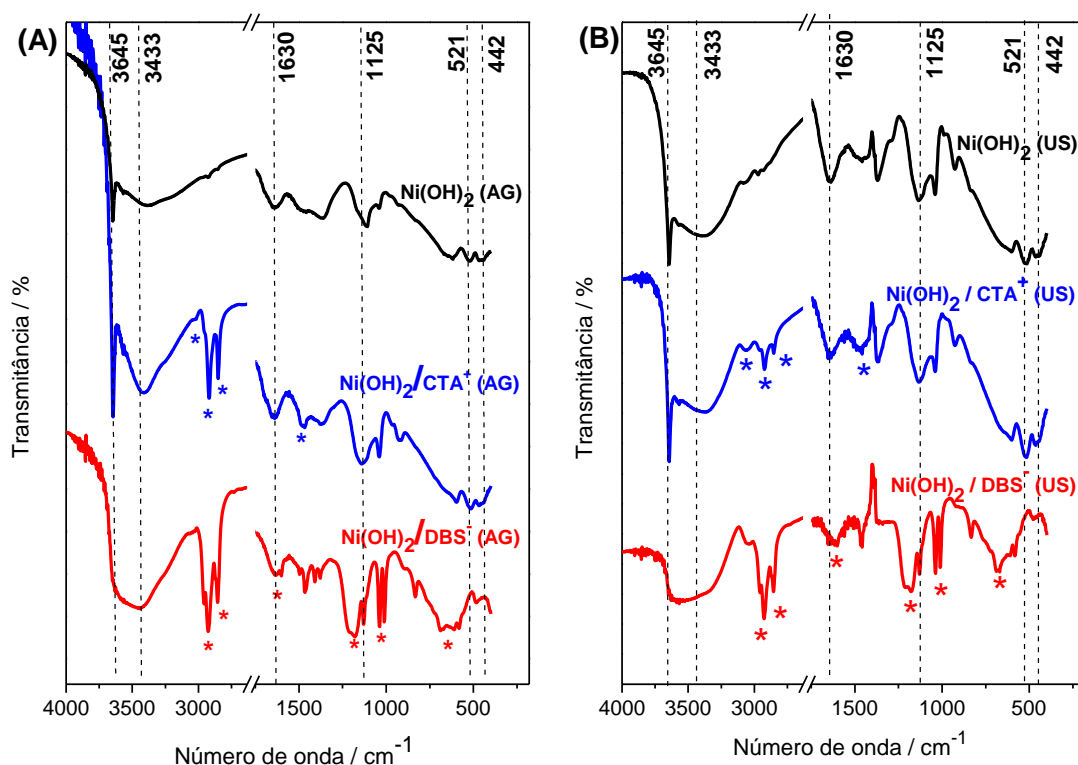


Figura 27: Espectros de FTIR para as amostras sintetizadas sob agitação magnética e radiação ultrassônica. As bandas assinaladas com asterisco são referentes aos surfactantes.

Para que pudesse ser feito uma melhor comparação entre as amostras sintetizadas por agitação magnética e por ultrassom, foram calculadas as intensidades relativas de cada banda usando como banda de referência a banda de estiramento Ni-O-H, localizada em 521 cm^{-1} para Ni(OH)_2 e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ e em 483 cm^{-1} para $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$. Essa banda foi escolhida por estar presente em todas as amostras. Os valores das intensidades relativas são apresentados na TABELA 1 e serão discutidas ao longo do texto.

Para as amostras apenas de Ni(OH)_2 , o estudo das intensidades relativas mostrou que a banda característica de fase β em 3645 cm^{-1} apresenta maior intensidade relativa que as demais bandas do mesmo espectro quando sintetizada com ultrassom, sendo um indício que a síntese sonoquímica contribui para a formação dessa fase na ausência dos surfactantes. Isso provavelmente se deve a temperatura mais elevada alcançada durante o processo de cavitação acústica, que como já citado, favorece a formação de estruturas em fase β .

TABELA 1: VALORES DE INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS CALCULADAS USANDO COMO REFERÊNCIA A BANDA DE VIBRAÇÃO PARA NI-O-H.

Banda / cm^{-1}	Atribuição	Ni(OH) ₂		Ni(OH) ₂ /CTA ⁺		Ni(OH) ₂ /DBS ⁻	
		AG	US	AG	US	AG	US
3645	Estiramento de grupos OH ⁻ organizados na lamela	0,611	0,986	0,301	1,111	-	-
3433	Estiramento de OH ⁻ de moléculas de água	0,541	0,456	0,255	0,510	1,098	1,833
2922	Estiramento assimétrico da cadeia carbônica	-	-	0,262	0,346	1,806	1,858
2850	Estiramento simétrico da cadeia carbônica	-	-	0,233	0,310	1,000	1,601
1630	Moléculas de H ₂ O intercaladas	0,551	0,220	0,303	0,318	0,700	1,167
1125	Grupos SO ₄ ²⁻ intercalados	0,652	0,266	0,472	0,385	1,493	1,277

As bandas características para o CTAB podem ser localizadas em 1470 cm^{-1} , referente à vibração simétrica da ligação N-CH₃, entre 2890 e 2960 cm^{-1} onde se localizam bandas de vibração simétricas e assimétricas dos grupos CH₂ e CH₃ e em 3014 cm^{-1} , sinal referente ao modo de estiramento assimétrico do trimetilamônio (N-CH₃) [103], [104]. Com o conhecimento e atribuições dos espectros para o Ni(OH)₂ e CTAB, foi possível analisar os espectros das amostras de Ni(OH)₂/CTA⁺ e notar a presença das bandas características dos dois componentes, como por exemplo a presença dos sinais a baixos números de onda, relativos às ligações Ni-O, além da banda típica de fase beta em 3645 cm^{-1} , indicando a predominância dessa fase. A presença da espécie orgânica é identificada pela banda presente em 1470 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos N-CH₃ e também pelos sinais da cadeia carbônica em região logo abaixo de 3000 cm^{-1} .

Essas evidências comprovam que íons CTA⁺ permaneceram presentes no material sintetizado, até mesmo após as etapas de lavagem com água durante a síntese, que tem a função de eliminar espécies fracamente adsorvidas. Além disso, como não houve deslocamento de posição em nenhuma das bandas para essa amostra em relação ao espectro do Ni(OH)₂ sem surfactante, pode-se dizer que não houve fortes interações entre os íons CTA⁺ e o Ni(OH)₂, resultado concordante com as análises de DRX que também não indicaram modificações relevantes na estrutura do hidróxido. Assim, considerando esses resultados, é sugerido que uma certa quantidade de íons CTA⁺ pode ter ficado adsorvido na superfície do material ou que ainda

uma pequena quantidade esteja intercalada no espaço entre as lamelas, porém não em quantidade suficiente para causar modificações ou distorções na estrutura do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Segundo a TABELA 1, se tratando dos espectros das amostras que contem íons CTA^+ , a banda característica de fase beta é bem mais intensa no espectro da amostra preparada com US em relação à sintetizada com AG, bem como as bandas relativas ao material orgânico, podendo ser sugerido que há uma maior quantidade de espécies intercaladas, mesmo havendo evidências da formação da fase beta. A intensidade relativa da banda associada a moléculas de água intercaladas é ligeiramente maior na amostra com US e a intensidade da banda referente à intercalação de íons sulfato diminuiu. Isso indica que possa estar ocorrendo uma substituição de ânions SO_4^{2-} por outras espécies, como outros ânions ou ainda moléculas de água adicionais, concordando com o leve aumento da intensidade da banda em 1630 cm^{-1} .

Os espectros em vermelho na figura 27 (A) e (B) são referentes às amostras $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{DBS}^-$ preparadas com agitação e ultrassom, respectivamente. Para o surfactante DBSNa , tem-se as principais bandas em torno de 2940 e 2850 cm^{-1} , referente aos estiramentos simétricos e assimétricos das cadeias carbônicas, em 1630 cm^{-1} está localizado o sinal de estiramento C-C do anel aromático, coincidindo com a banda de moléculas de água intercaladas no hidróxido de níquel, e em regiões de menor número de onda, se encontram as bandas atribuídas aos estiramento assimétrico e simétrico da ligação S-O, em 1190 e 1049 cm^{-1} , respectivamente, e em 690 cm^{-1} , vibração de flexão do grupo SO_3^- [46], [50], [51], [76].

O que chama a atenção nesses dois espectros, independente da rota de síntese, é o desaparecimento da banda estreita em 3645 cm^{-1} e o deslocamento da banda de 521 cm^{-1} para 483 cm^{-1} . No primeiro caso, a não observação da banda em 3645 cm^{-1} , sugere que na presença de íons DBS^- a formação da fase beta não ocorre, uma vez que essa banda é característica da presença dessa fase. O deslocamento da banda referente à deformação fora do plano Ni-O-H para menores valores de número de onda reflete uma variação no ambiente químico dessa ligação, podendo ter sido causada pela interação dos grupos SO_3^- do surfactante com as regiões de caráter positivo da lamela.

Como proposto por Xu e colaboradores [51], o grupo sulfonato interage com a lamela do MgAl-HDL por três pontos de ligação mantendo o grupo benzeno perpendicular à ela e as cadeias carbônicas levemente inclinadas, causando uma modificação no ambiente químico dentro do espaço entre as lamelas, que agora assume características hidrofóbicas. Supondo que um arranjo semelhante se repita no material aqui sintetizado, isso justificaria o deslocamento da banda para menores valores de número de onda, limitando a frequência de vibração Ni-O-H. É interessante observar que a banda em torno de 3550 cm^{-1} , que se refere às vibrações de estiramento de grupos OH^- , apresenta comportamento mais alargado, registrando uma maior faixa de frequências de vibrações da ligação O-H, sendo resultado de uma maior liberdade de

vibração para esses grupos, podendo ser associado à estrutura menos compacta da fase alfa. As demais bandas para o hidróxido de níquel estão presentes, bem como as bandas do surfactante.

Voltando à análise da TABELA 1, observando os valores das intensidades relativas para essas duas amostras, é possível identificar que a intensidade de todas as bandas é maior para as amostras preparadas via US, exceto pela intensidade da banda em 1125 cm^{-1} , associada aos íons SO_4^{2-} intercalados, resultado compatível com o observado para as amostras com CTA^+ . Isso indica que possa haver uma competição entre os íons disponíveis para intercalação, como mostrado por Xu e Braterman [51] na modificação de HDL's com DBSNa, em que foi sugerido que ocorre um favorecimento da entrada de íons DBS^- na estrutura lamelar em detrimento aos íons SO_4^{2-} , pois a estabilidade adicional causada pelas interações hidrofóbicas das cadeias carbônicas supera o efeito eletrostático mais intenso para íons de maior carga, como é o caso do SO_4^{2-} . Em relação ao sinal de moléculas de água intercaladas, seria esperado uma diminuição da intensidade dessas bandas uma vez que o ambiente está mais hidrofóbico, entretanto, segundo a TABELA 1, tais bandas se mostram mais intensas, fato para o qual ainda não temos explicação.

Portanto, as análises de FTIR indicaram claramente que na presença de íons DBS^- , a fase beta não é formada, além de que o deslocamento da banda de vibração Ni-O-H para menores valores de comprimento de onda indica uma mudança no ambiente químico sugerindo a intercalação das espécies aniônicas, enquanto que a síntese com CTA^+ nitidamente gera um material com predominância de fase beta, semelhante à síntese de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem surfactantes.

A presença do US faz com que aumente a quantidade de água entre as lamelas para as amostras que contêm surfactantes. Isso não é bem entendido ainda, uma vez que se espera, com base nos demais dados, que essa síntese origine materiais com menor espaçamento entre as lamelas.

4.4. Análise Termogravimétrica

O procedimento de análise térmica acompanha as variações de massa que ocorrem em uma substância e/ou em seus produtos de reação, enquanto essa é submetida à uma programação de temperatura [105]. Na figura 28 (A) e (C) são mostradas as análises termogravimétricas para as amostras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com e sem surfactantes sintetizadas sob agitação magnética e radiação ultrassônica, respectivamente. Foi feita a derivação das curvas de perda de massa (figura 28 (B) e (D)), facilitando a observação da região de temperatura na qual ocorre cada processo, onde os mínimos da curva indicam as temperaturas de início e fim,

e o ponto de máximo representa a temperatura de maior velocidade de decomposição [105]. Como a quantidade de amostra pode afetar o perfil das curvas, todas as análises utilizaram quantidade de amostras próximas, variando entre 4 e 5 mg.

Para uma melhor avaliação das diferenças entre as seis diferentes amostras, foi calculado a porcentagem de perda de massa para cada evento. Como nos gráficos de % massa vs. temperatura, os processos não mostram regiões de platô bem estabelecidas, sendo difícil diferenciá-los entre si, os cálculos foram feitos selecionando a temperatura de fim do processo pelo ponto de mínimo do pico dos gráficos da dTG (gráficos (B) e (D)). Então, de posse desse valor de temperatura, a variação de massa perdida em cada evento foi identificada pela extrapolação ao eixo y das figuras (A) e (C). Os valores calculados estão organizados na TABELA 2.

Examinando a curva de TGA na figura 28 (A) referente à amostra $\text{Ni(OH)}_2(\text{AG})$, podem ser observados dois processos de perda de massa, o primeiro é registrado em torno de 100°C , como indicado pelo máximo do pico no gráfico de dTG, atribuído à remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas. A segunda região de perda de massa ocorre em torno de 310°C , atribuído à perda de água intercalada na estrutura lamelar, resultando na formação do óxido de níquel (NiO) [46], [88], [94], [106], [107]. Para a amostra $\text{Ni(OH)}_2(\text{US})$, os mesmos eventos de perda de massa são observados, sendo que o ponto de diferença entre essas duas amostras, está na quantidade de água fisicamente adsorvida, que apresenta um valor menor para a amostra com preparada com ultrassom.

Para os dados da amostra $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+(\text{AG})$, representado por azul na figura 28(A) o gráfico de dTG indica quatro regiões de perda de massa, em 100°C e em 310°C , relacionada com a saída de moléculas de água, assim como ocorre para o Ni(OH)_2 , e outros dois eventos em 220°C e 420°C , relacionadas à decomposição do surfactante, como indicado em outros trabalhos [24], [88], [94], [96], [108], somando uma perda de 21,2%. Para $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+(\text{US})$, representada na figura 28 (B), são observados apenas dois eventos de decomposição, que são atribuídas à presença de água adsorvida e intercalada, apresentando taxas de perda de 9,8% e 11,6%, sendo que a quantidade de água adsorvida é maior para essa amostra em relação a $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+(\text{AG})$, fato também observado pela análise das intensidades relativas dos picos de FTIR (TABELA 1). Não foi identificado a presença das moléculas de CTA^+ , porém, segundo análises de FTIR, sabemos que algumas moléculas de surfactantes estão presentes.

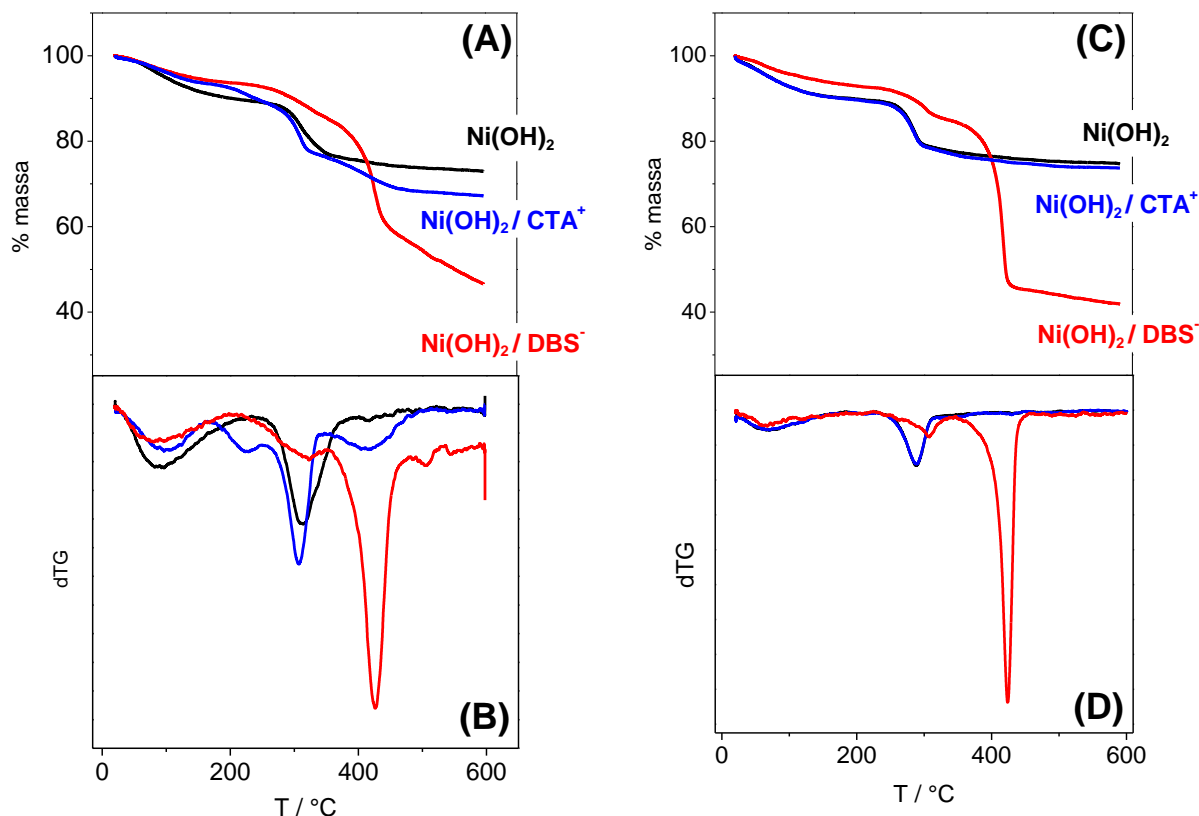


Figura 28: Curvas de TGA e dTG para sínteses realizadas com agitação magnética ((A) e (B), respectivamente) e ultrassom (C) e (D), respectivamente). Experimentos realizados sob fluxo de N_2 e rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C} / \text{min}$.

TABELA 2: TAXAS DE PERDA DE MASSA CALCULADAS PARA AS CURVAS DE TGA.

	Agitação Magnética (AG)			Ultrassom (US)		
	Ni(OH)_2	$\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$	$\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$	Ni(OH)_2	$\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$	$\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$
T~100°C	10,5 %	6,5 %	6,3 %	7,3 %	9,8 %	6,5 %
T~220°C	-	3,9 %	-	-	-	-
T~300°C	13,7 %	12,6 %	8,2 %	13,8 %	11,6 %	8,3 %
T~420°C	-	8,6 %	28,9 %	-	-	41,8 %
T~500°C	-	-	4,7 %	-	-	-

Observando as curvas de TGA para a amostra $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ (AG) na figura 28 (A), são observados os dois processos de perda de água, assim como para as outras amostras, com taxas de perda de 6,3% e 8,3%, para perda de espécies adsorvidas e intercaladas, respectivamente. É importante notar, que esses valores são menores em relação às demais amostras, sendo um indicio de um ambiente mais hidrofóbico. Além disso, há um pequeno deslocamento para maior temperatura no processo de eliminação de água intercalada,

apontando uma maior estabilidade térmica, além de ser um indicativo da presença de fase alfa [109]. Em temperatura acima de 400°C, ocorrem os processos de decomposição das moléculas orgânicas [50], [107]. É importante notar que o processo de perda de massa não alcança uma região de platô, provavelmente devido à continuidade da conversão de Ni(OH)_2 à NiO , sendo mais um indicativo da maior estabilidade térmica do material $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-(\text{AG})$.

A amostra $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-(\text{US})$ apresenta curva de TGA bastante similar à mesma amostra preparada com agitação, inclusive registrando as mesmas taxas de perda de água. O que chama a atenção, é que para a amostras preparada com ultrassom é alcançado uma região de linearidade em altas temperaturas, indicando que o processo de decomposição do material foi completo, não mostrando mais variações de massa. Com os dados da TABELA 2 é observado que essa amostra possui uma maior quantidade de moléculas orgânicas presentes em comparação à amostra preparada com agitação.

As observações experimentais descritas acima, levam a acreditar que a presença do ultrassom durante os processos de síntese não favorece nem a entrada e nem a permanência de íons e moléculas de água no espaçamento entre as lamelas, isso pode estar relacionado com o processo altamente turbulento de cavitação acústica, que provoca uma grande desordem no meio reacional. Durante esse processo, pode ocorrer a saída de espécies que não estejam interagindo de maneira muito intensa com o Ni(OH)_2 , justificando os perfis das curvas de perda de massa bastante similares para o Ni(OH)_2 e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$. Vale lembrar que a similaridade entre essas amostras já foi registrada nas técnicas de FTIR e DRX. Esse mesmo comportamento não é observado na amostra com o surfactante aniônico, que apresenta uma maior quantidade de espécies orgânicas quando preparada via ultrassom, isso pode ser em razão das diferentes interações entre as partículas de Ni(OH)_2 , e os íons dos surfactantes, que serão melhor discutidas abaixo.

Porém, para quase todas as amostras, exceto por $\text{Ni(OH)}_2(\text{US})$, é observado uma maior quantidade de água adsorvida na síntese com US em relação à mesma amostra preparada com AG. Uma possível explicação a esse fato, é relacionado ao processo de cavitação acústica, que como explicado na introdução, libera uma grande quantidade de energia e calor no momento da implosão, causando a formação de microjatos de alta velocidade, que podem deformar a superfície das partículas, aumentando a sua área superficial. Ainda, devido à síntese altamente turbulenta, há um aumento no número de defeitos estruturais [57], tais como deficiências de hidróxido, que causam à partícula de Ni(OH)_2 uma densidade de carga positiva maior. Devido a esses dois efeitos, a quantidade de espécies adsorvidas à sua superfície pode ser aumentada, justificando as maiores taxas calculadas para moléculas de água adsorvidas. Mas, como não foram feitas análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), não podemos afirmar nada em relação à morfologia do material.

A presença do surfactante aniônico foi identificada até mesmo na síntese com o US. A explicação para a ausência de íons CTA^+ quando o ultrassom está presente se deve às interações eletrostáticas entre as espécies envolvidas. Como os íons DBS^- e Ni^{2+} interagem de modo mais intenso devido às atrações eletrostáticas, no momento da precipitação, onde os íons Ni^{2+} reagem com a hidroxila, as moléculas orgânicas, que estão muito próximas, podem ficar aderidas à sua superfície e também intercaladas no espaço entre as lamelas, como já evidenciados para as técnicas de caracterização realizadas. Mesmo na presença da radiação ultrassônica, isso se mantém, indicando forte interação entre as espécies carregadas.

No caso das amostras modificadas com íons CTA^+ , por apresentarem a mesma carga que as lamelas, essa interação não é favorecida, nem para moléculas individuais do surfactante, muito menos para a micela, porém como mostrado nas análises de FTIR, há a presença de íons CTA^+ , que podem eventualmente estar ocupando o espaço interlamelar ou estar adsorvidas à superfície, mas em quantidade bastante pequena, justificando as similaridades estruturais da amostra com CTA^+ e a amostra apenas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A figura 29 apresenta uma proposta de comportamento desses surfactantes na estrutura lamelar.

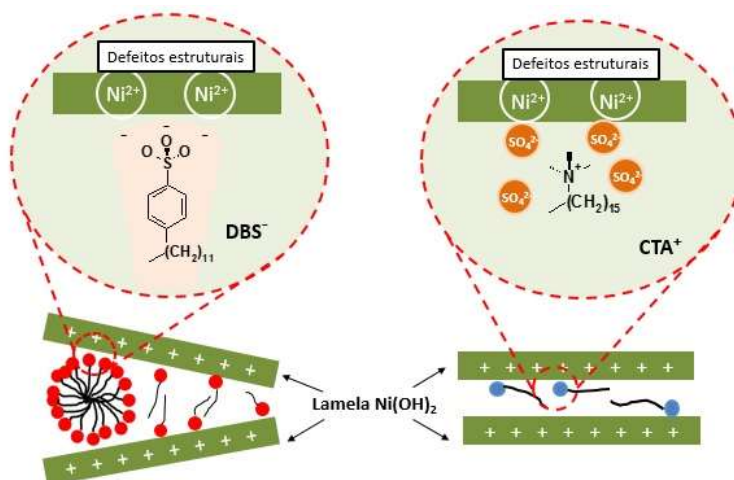


Figura 29: Representação esquemática das lamelas de hidróxido de níquel na presença de íons DBS^- e CTA^+ .

Os resultados obtidos para as técnicas de caracterização utilizadas concordam com a evidência de que a síntese do hidróxido de níquel na presença do DBS^- , favorece claramente a formação de um material muito semelhante à fase alfa. Os íons DBS^- ou suas estruturas micelares possivelmente ocupam o espaço interlamelar devido à afinidade eletrostática entre a extremidade polar do íon, onde está presente o grupo SO_3^- , e as cargas positivas naturalmente presentes na lamela, originando um material bastante estável como evidenciado na análise

térmica, além de manter um maior espaçamento entre as camadas de hidróxido de níquel, uma vez que a presença do surfactante em grande quantidade se torna um obstáculo físico para a aproximação entre elas.

4.5. Voltametria Cíclica

Para estudar o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados por agitação magnética e por radiação ultrassônica foram usados eletrodos de pasta de carbono. Esse tipo de eletrodo foi escolhido pois não foi possível redispersar o sólido para possível modificação de um eletrodo por deposição eletroquímica. Baseado na literatura [78] a proporção estabelecida para a composição da pasta de carbono foi de 50% em grafite, 30% óleo mineral Nujol e 20% modificador, que é o material sintetizado. Cada eletrodo foi preparado e submetido a testes de voltametria cíclica por 100 ciclos, esses testes foram realizados em triplicata e mostraram resultados similares dentro de cada conjunto de amostras, os resultados representativos são mostrados na figura 30, na coluna da esquerda referente às amostras sintetizadas com agitação magnética e à direita com ultrassom.

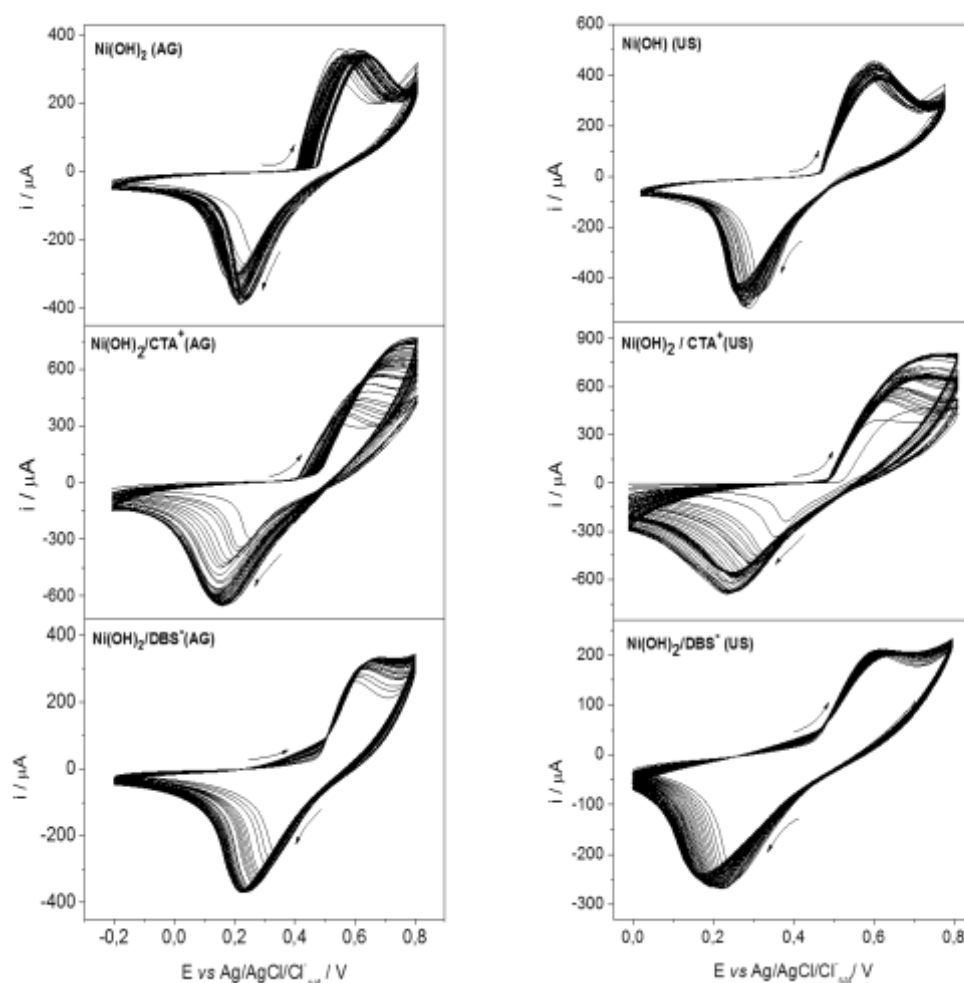


Figura 30: Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de pasta de carbono. Na coluna da esquerda estão as amostras sintetizadas com agitação magnética, e na coluna da direita as respectivas amostras preparadas sob a influência de radiação ultrassônica. Eletrólito: KOH 0,1 mol L⁻¹, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}, contra eletrodo: platina

A voltametria em azul apresenta a resposta eletroquímica para o eletrodo modificado com Ni(OH)₂/CTA⁺, apresentando perfil voltamétrico levemente distinto do Ni(OH)₂ sem modificação, pois não mostra os picos redox bem definidos devido à proximidade da região típica de evolução de oxigênio ($4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{ e}^-$) [110], reação que é catalisada pela fase β -Ni(OH)₂ [111]. O valor de ΔE_{pico} para essa amostra é de 0,72 V, apresentando maior caráter de irreversibilidade eletroquímica se comparado com o eletrodo de hidróxido de níquel. O início do processo de oxidação se dá em torno de 0,50 V, potencial maior em relação ao Ni(OH)₂ sem modificação, indicando uma limitação cinética para esse processo.

No voltamograma em vermelho, para a amostra Ni(OH)₂/DBS⁻, o pico de redução ocorre praticamente no mesmo valor de potencial para o Ni(OH)₂, porém o pico de oxidação ocorre em potencial menor, iniciando em torno de 0,30 V, indicando que menos energia deve ser fornecida ao sistema para que ocorra o processo de oxidação, reflexo então de uma estrutura menos compacta, na qual os processos de troca iônica ocorrem de modo facilitado, assim como ocorre em materiais sob a forma alfa. A observação de que o processo de oxidação pode ocorrer a menores potenciais é importante pois mostra que é possível obter a forma eletrocatalítica, Ni^{III}OOH, a potenciais relativamente baixos, sendo bastante vantajoso para futuras aplicações desse material. O valor de ΔE_{pico} para essa amostra é de 0,45 V, mostrando boa reversibilidade eletroquímica, sendo também um indício de que o material possui uma estrutura menos compacta, que facilita o processo de difusão.

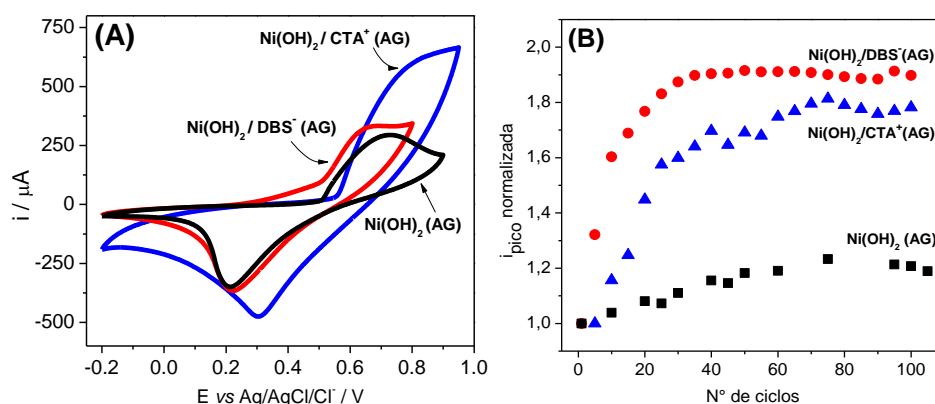


Figura 31: (A) comparativo entre os 100º ciclos das amostras sintetizadas com agitação magnética; (B) gráfico comparativo entre as correntes de pico normalizadas e o número de ciclos relativo às voltametrias apresentadas na figura 30, coluna à esquerda.

Testes de estabilidade foram feitos para os eletrodos e são mostrados na figura 31 (B), relacionando os valores de corrente de pico normalizadas vs. o número de ciclos. A normalização foi feita pelo valor da corrente de pico (i_{pico}) do 5º ciclo. A normalização é importante uma vez que os primeiros ciclos voltamétricos não são estáveis, variando em termos de potencial e também de corrente. Para todos os eletrodos, se observou uma estabilidade a partir do 5º ciclo voltamétrico.

Para o eletrodo modificado apenas com Ni(OH)_2 é observado um valor de corrente crescente até aproximadamente o 80º ciclo, quando então começa um decaimento. Comportamento oposto ao encontrado para o eletrodos modificados com surfactante, que apresentam valores crescentes de corrente normalizada para os ciclos iniciais, mas alcançam valores estáveis em torno do 40º ciclo, mantendo essa estabilidade para os ciclos analisados, indicando que presença de ambos surfactantes melhoram a estabilidade de ciclagem para o Ni(OH)_2 . O eletrodo que contém íons DBS^- alcança maiores valores de corrente normalizada, sugerindo maior quantidade de material eletroativo nesse eletrodo. É conhecido que a compensação de cargas do hidróxido de níquel durante os processos redox acontece basicamente pela inserção de cátions do eletrólito [112], [113]. Considerando as análises de caracterização discutidas anteriormente, que indicam a intercalação de íons DBS^- no espaçamento interlamelar, sugere-se que a presença dessas espécies facilitaria a inserção de cátions devido a interações eletrostáticas, justificando maiores valores de corrente normalizada e melhor reversibilidade eletroquímica para o eletrodo modificado por $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$.

Na figura 32 são mostrados os voltamogramas para as amostras sintetizadas com ultrassom. Pode ser observado um comportamento voltamétrico semelhante aos eletrodos modificados com as amostras sintetizadas com agitação. Para o Ni(OH)_2 , os picos redox são bem definidos e apresentam um ΔE_{pico} de 0,51 V, valor similar ao encontrado para o Ni(OH)_2 (AG). Entretanto, os potenciais de pico de oxidação e redução ocorrem em valores menores, como mostrado na TABELA 3. Para o voltamograma em azul, referente à $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$, o perfil voltamétrico é muito semelhante ao apresentado pela mesma amostra sintetizada com agitação, entretanto os picos redox também ocorrem em menores potenciais. O valor de ΔE_{pico} dessa amostra é de 0,68 V, variação maior em relação à amostra mostrada em 31 (A) e também maior do que os outros eletrodos modificados com amostras sintetizadas a partir de US, indicando maior irreversibilidade eletroquímica. Já o perfil voltamétrico para $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ (US) é a amostra que apresenta melhor reversibilidade em relação às demais, porém mostra o pico de oxidação relativamente próximo do pico da reação de desprendimento de oxigênio, em torno de 0,6 V. Essa amostra segue o mesmo comportamento apresentado para as amostras provenientes da síntese com ultrassom, mantendo os picos redox deslocados para menores potenciais.

Na figura 32 (B), estão representados os gráficos das correntes de pico em função do número de ciclos. Para a amostra que contém apenas Ni(OH)_2 , é observado um incremento nos valores de correntes de pico normalizados até o 60º ciclo, onde então começa a ser notada um decréscimo desses valores, indicando uma perda de atividade eletroquímica, comportamento bastante similar ao obtido para $\text{Ni(OH)}_2/(\text{AG})$. No eletrodo contendo íons DBS^- , foi registrado um aumento quase que constante nos valores de corrente normalizada dentro do intervalo de 100 ciclos analisados, sugerindo uma alta atividade eletroquímica desse material, que mesmo após os 100 ciclos redox continua a apresentar aumento no valor de corrente. Para a amostras com íons CTA^+ , é perceptível um grande incremento nos valores de corrente normalizada logo nos primeiros ciclos, que alcança um *plateau* entre o 30º e 60º ciclo. Então mostra um decaimento acentuado, atingindo uma segunda região de *plateau* em torno do 75º ciclo. Esse comportamento se manteve presente para os testes em triplicatas e até o momento, não temos uma explicação.

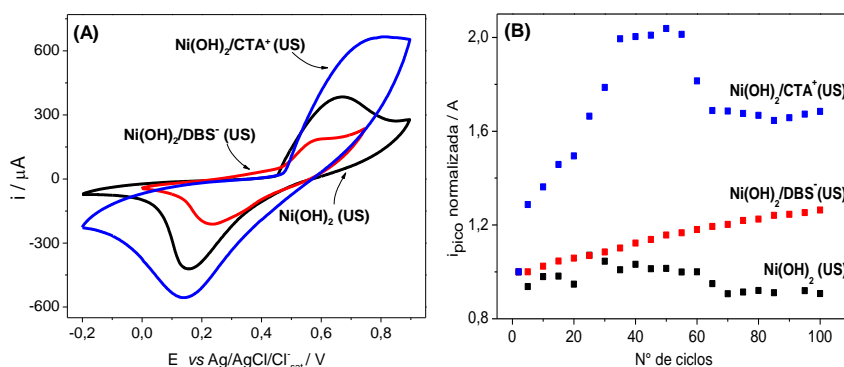


Figura 32: (A) comparativo entre os 100º ciclos das amostras sintetizadas com radiação ultrassônica; (B) gráfico comparativo entre as correntes de pico normalizadas e o número de ciclos relativo às voltametrias apresentadas na figura 30, coluna à direita.

TABELA 3: VALORES DE POTENCIAIS DE PICO REDOX E DE VARIAÇÃO DE POTENCIAL DE PICO PARA OS ELETRODOS TESTADOS

ELETRODO	AGITAÇÃO MAGNÉTICA			ULTRASSOM		
	E _{pico oxidação} / V	E _{pico redução} / V	ΔE _{pico} / V	E _{pico oxidação} / V	E _{pico redução} / V	ΔE _{pico} / V
Ni(OH)_2	0,72	0,21	0,51	0,67	0,16	0,51
$\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$	1,0	0,28	0,72	0,82	0,14	0,68
$\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$	0,66	0,21	0,45	0,60	0,22	0,38

De qualquer maneira, os eletrodos analisados com o Ni(OH)_2 e surfactantes mostram melhor comportamento eletroquímico mantendo maiores valores de corrente normalizada, além

de manter esses valores aproximadamente constantes durante um maior número de ciclos. Porém, ainda não temos conclusões sobre a real influência do ultrassom na atividade eletroquímica desses materiais, uma vez que a radiação ultrassônica interferiu nos resultados entre as amostras com CTA^+ e DBS^- .

4.6. Aplicação em supercapacitores

O desenvolvimento de materiais com potencial aplicação em eletrodos de supercapacitores é uma nova linha de pesquisa dentro do nosso grupo. Os resultados mostrados a seguir são testes iniciais que se encontram em fase de aperfeiçoamento, tanto da parte de instrumentação como também de interpretação dos dados.

Como é conhecido em literatura, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresenta bom desempenho quando aplicado em dispositivos de armazenamento de energia, mostrando uma ampla faixa de valores de capacitância que se deve a fatores diversos durante a sua preparação, tais como rota de síntese, morfologia obtida e preparação de eletrodo. No trabalho de Jiang *et al.* [64], foram preparadas nanoestruturas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por rota hidrotérmica assistida por hexametenotetramina, sendo obtidos diferentes morfologias, como nanoflores, nanofolhas hexagonais e nanoplaquetas, todas mostraram excelentes valores de capacitância específica, 1715 F g^{-1} , 1029 F g^{-1} e 1268 F g^{-1} , respectivamente, em intervalo de potencial de $0,6 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . No estudo de Xu *et al.* [114], nanofolhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram preparadas por tratamento hidrotérmico de uma espuma de níquel, usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante, de modo que as folhas do hidróxido se formaram verticalmente ao substrato exibindo valor de capacitância específica (C_s) de 1100 F g^{-1} , em densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, calculado através de curvas de carga e descarga. Esse material também apresentou alta taxa de capacidade, refletindo em um transporte rápido de íons e elétrons.

A influência de diferentes surfactantes no comportamento eletroquímico de esferas de NiO foi reportado por Justin *et al.* [115], sendo mostrado que a presença das moléculas orgânicas promove melhorias no material em relação à área superficial, tamanho dos poros e propriedade eletroquímicas, como por exemplo, no comportamento capacitivo que foi avaliado por testes de carga e descarga a 200 mA g^{-1} , fornecendo valores de C_s de 144 , 239 e 411 F g^{-1} para as amostras de NiO sintetizados na presença de Tween-80, CTAB e SDS, respectivamente. O melhor desempenho para o eletrodo contendo o SDS foi atribuído à alta área superficial e grande volume de poro, características que melhoram as propriedades eletroquímicas devido à facilitação dos processos de difusão.

Sun *et al.* [116] fez um estudo avaliativo da presença do DBSNa na formação de partículas de NiO na presença e na ausência de ultrassom, concluindo que a presença de ultrassom, em conjunto com o surfactante, promove a formação de partículas de 1-3 nm, que registraram valores de C_s de $\sim 260 \text{ F g}^{-1}$ à densidade de corrente de 1 A g^{-1} .

Portanto, considerando os altos valores de C_s fornecidos pelo Ni(OH)_2 , e considerando que a presença dos surfactantes promove uma melhora nas propriedades desse material eletroativo, como na reversibilidade eletroquímica e estabilidade de ciclagem (já avaliado nos testes de voltametria cíclica), é esperado que a aplicação do Ni(OH)_2 com / sem surfactantes apresente bons resultados como materiais de eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia.

As medidas de capacitância específica geralmente são realizadas por testes galvanostáticos de carga e descarga, onde é estabelecido um intervalo de potencial e monitorado o tempo gasto nos processos de carregamento e descarregamento, enquanto a corrente se mantém constante. A escolha dos valores de potencial e de corrente utilizados nas curvas de carga e descarga são definidos a partir de testes prévios de voltametria cíclica, que estão mostrados na figura 33. Nessa figura são apresentados apenas os voltamogramas referentes ao 10º ciclo de cada eletrodo, onde já foi alcançada a sua estabilidade, ou seja, não há mais alterações significativas nos valores de corrente de pico. Os processos de oxidação e redução observados são referentes à reação reversível [110] representada pela equação 5:



O pico de oxidação, referente à conversão Ni^{2+} para Ni^{3+} , não se mostra bem definido, ao contrário do comportamento característico esperado para o Ni(OH)_2 [25], provavelmente devido ao alto valor de massa do eletrodo, na ordem de miligramas, e também à presença dos demais componentes da pasta, como o PVDF e DNP, que dificultam os processos de troca iônica, pois não são condutores.

Analisando os testes voltamétricos, não é possível apontar significativas diferenças entre os voltamogramas dos eletrodos com diferentes composições. Todos os testes, iniciam o processo de oxidação, aproximadamente no mesmo valor de potencial, enquanto mostram pequenas variações nos potenciais de pico dos processos de redução, essas diferenças são mais evidenciadas nos voltamogramas com materiais preparados com agitação magnética. Além disso, são observadas diferentes intensidade de corrente, mas isso pode ser associado à quantidade de material ativo em cada eletrodo.

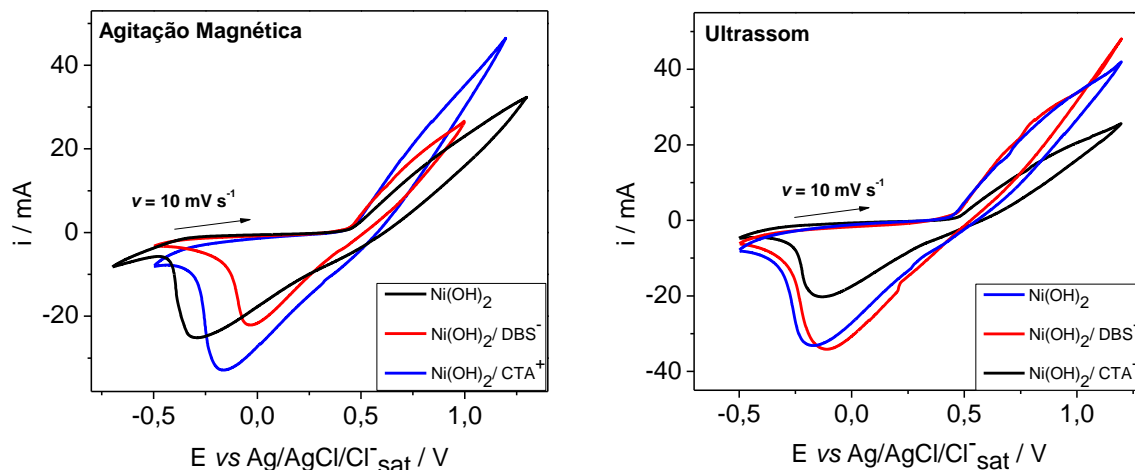


Figura 33: Testes de voltametria cíclica para os eletrodos de malha de carbono preparados com pasta de carbono modificadas pelo material proveniente das sínteses químicas feitas com agitação magnética e ultrassom. Eletrólito: KOH 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura = 10 mV s⁻¹, contra eletrodo: placa de aço, eletrodo de referência: Ag/AgCl/Cl⁻sat.

Alguns estudos estimam os valores de capacitância através das curvas de voltametria cíclica, mas, segundo Zhang *et al.* [117], isso é correto apenas para materiais que apresentem mecanismo de armazenamento puramente capacitivo ou puramente pseudocapacitivo. Sendo, no nosso caso, mais conveniente o uso de curvas galvanostáticas de carga e descarga para o cálculo dessa propriedade. Ainda segundo esse autor, os voltamogramas cíclicos são adequados para investigar o potencial de funcionamento e a reversibilidade dos processos redox enquanto os testes de carga e descarga avaliam não só a capacitância, mas também parâmetros que permitem o cálculo de densidade de energia e potência, queda ôhmica e estabilidade de ciclagem [117].

Portanto, a partir das curvas de descarga pode-se calcular os valores de capacitância específica a diferentes densidade de corrente pela relação matemática representada pela equação 6 [6], [117] :

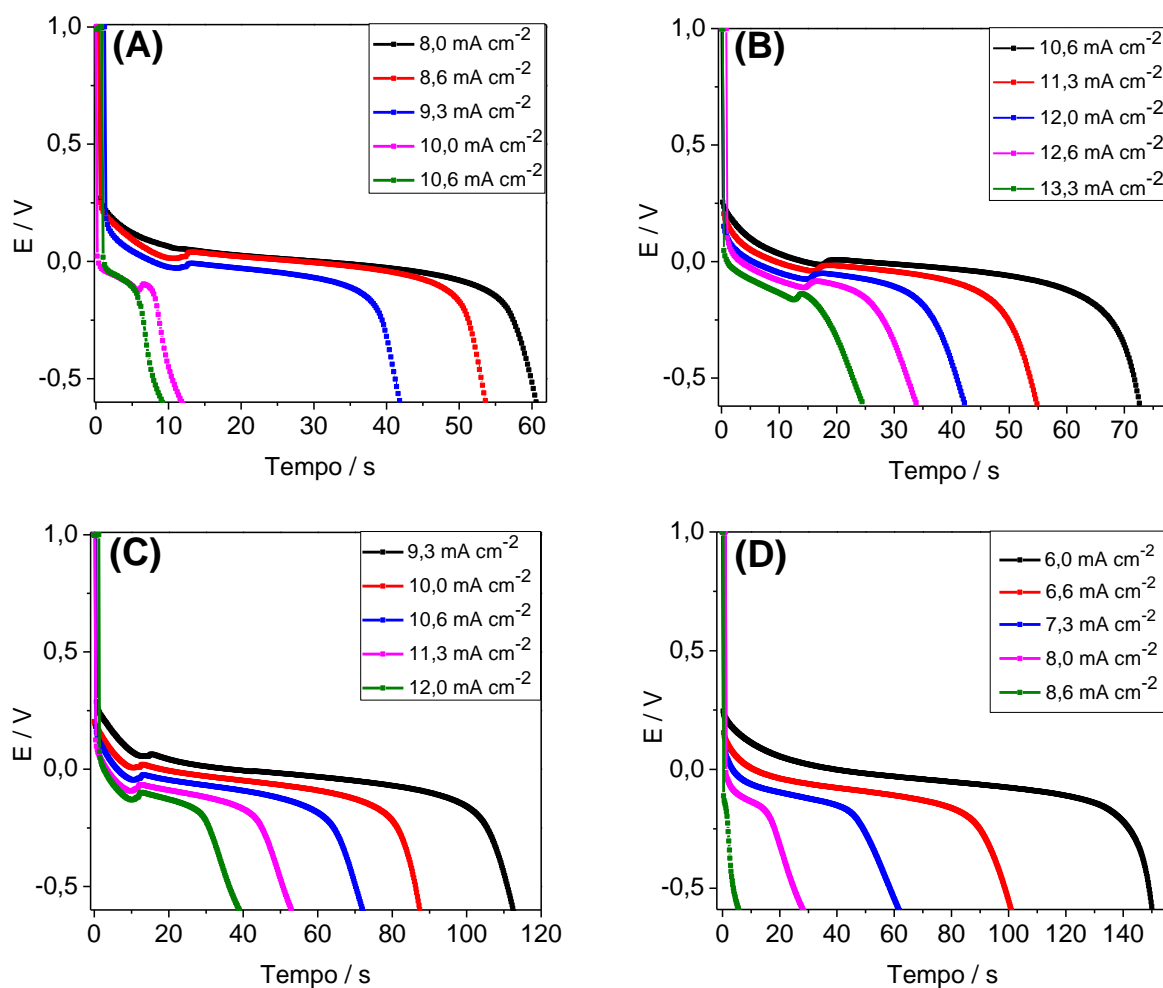
$$C_s = \frac{\Delta t \times I_{\text{aplicada}}}{\Delta V \times m} \quad (6)$$

Onde Δt (s) é o tempo de descarga, I (A) é a corrente aplicada, que é constante durante cada experimento, ΔV (V) é o intervalo de potencial corrigido em relação à queda ôhmica, e m (g) é a massa de material ativo no eletrodo, que foi determinada pelo método de diferença de massa. Para isso, foi preparado um “eletrodo branco”, que nada mais é do que um eletrodo de malha de carbono sem qualquer modificação que foi cortado em dimensões de 0,5 x 3,0 cm, e previamente pesado. Os eletrodos modificados com a pasta de carbono, foram cortados nessa

mesma medida, a partir disso se assume, que a massa antes da modificação dos eletrodos seja igual a massa do “eletrodo branco”, e a massa pesada após a secagem dos eletrodos seja a massa de material ativo. Como mostrado na equação 7.

$$m_{\text{material ativo}} = m_{\text{eletrodo modificado}} - m_{\text{eletrodo branco}} \quad (7)$$

Na Figura 34 são mostradas as curvas de descarga para os eletrodos testados em diferentes densidades de corrente.



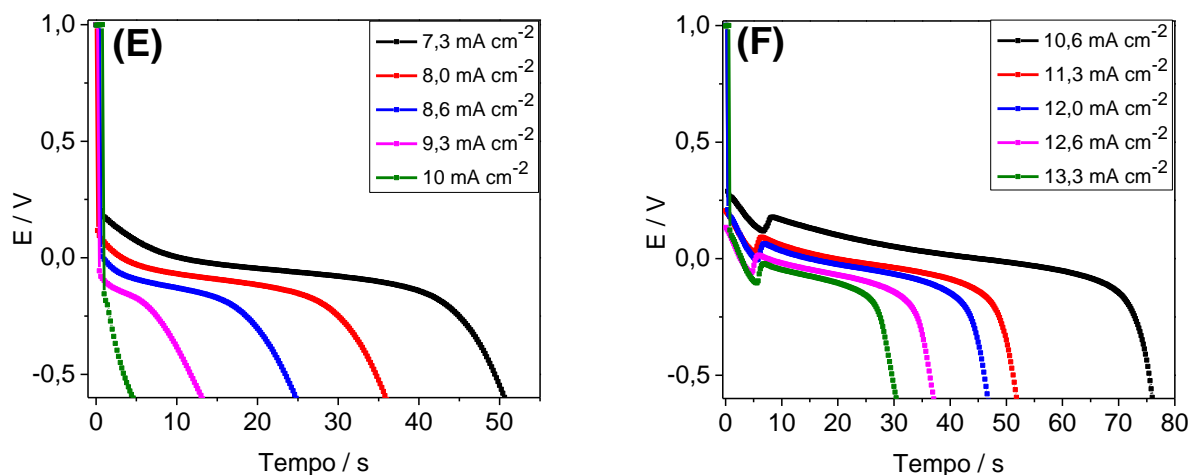


Figura 34: Curvas galvanostáticas de descarga em diferentes densidades de corrente para (A) Ni(OH)_2 (AG), (B) $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ (AG), (C) $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ (AG), (D) Ni(OH)_2 (US), (E) $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ (US), (F) $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ (US).

Como já esperado para os gráficos da figura 34, a curva de descarga não apresenta uma inclinação constante como o eixo y, mostrando uma longa região de *plateau*, resultado dos processos redox na superfície do eletrodo já observados nos voltamogramas, confirmando a natureza faradaica do material [115]. Os tempos de descarga diminuem conforme a densidade de corrente aplicada aumenta, mostrando também que as reações são controladas pelo processo de difusão [79]. Além disso, outro fator chama a atenção, que é o elevado valor de queda ôhmica no início do processo de descarregamento. Esse valor geralmente é subtraído valor total da variação do potencial para que se obtenha um resultado mais preciso no cálculo da capacitância [117]. A queda ôhmica pode ser relacionada com a resistência dos componentes da célula, tais como, resistência do eletrólito, contatos elétricos e material de eletrodo [6].

Na TABELA 4 são mostrados os valores de capacitância específica calculados a partir da equação (6).

TABELA 4: VALORES CALCULADOS DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA ATRAVÉS DOS TESTES CARGA / DESCARGA PARA OS ELETRODOS TESTADOS

	Densidade de corrente/ A g ⁻¹	Capacitância específica / F g ⁻¹	Densidade de corrente/ A g ⁻¹	Capacitância específica / F g ⁻¹
	Agitação Magnética		Ultrassom	
Ni(OH)₂	8,0	670,548	6,0	408,933
	8,6	657,538	6,6	341,424
	9,3	586,866	7,3	257,119
	10,0	234,002	8,0	143,250
	10,6	176,446	8,6	39,748
Ni(OH)₂ / DBS⁻	10,6	504,448	7,3	274,285
	11,3	431,902	8,0	242,367
	12,0	373,991	8,6	201,776
	12,6	331,899	9,3	133,721
	13,3	281,004	10,0	52,945
Ni(OH)₂ / CTA⁺	9,3	500,826	10,6	243,904
	10,0	447,377	11,3	190,102
	10,6	418,875	12,0	184,050
	11,3	355,167	12,6	166,676
	12,0	284,919	13,3	149,036

Para uma melhor visualização dos resultados, os dados da TABELA 4 estão apresentados na forma de gráficos na figura 35, sendo possível uma comparação mais clara entre os eletrodos modificados com material sintetizado quimicamente na presença de agitação magnética ou ultrassom.

Com o aumento da densidade de corrente aplicada, os valores de capacitância apresentam uma queda, comportamento que é bastante comum em outros trabalhos sobre supercapacitores, e pode ser associado à dificuldade de percolação e difusão do eletrólito pelo interior do material, uma vez que a altas taxas de corrente, os íons OH⁻ do eletrólito alcançam a superfície externa do eletrodo porém, apenas uma pequena fração desses íons conseguem alcançar o interior dos poros do material, ou seja, ocorre um uso limitado do material ativo disponível [118], [115], [119].

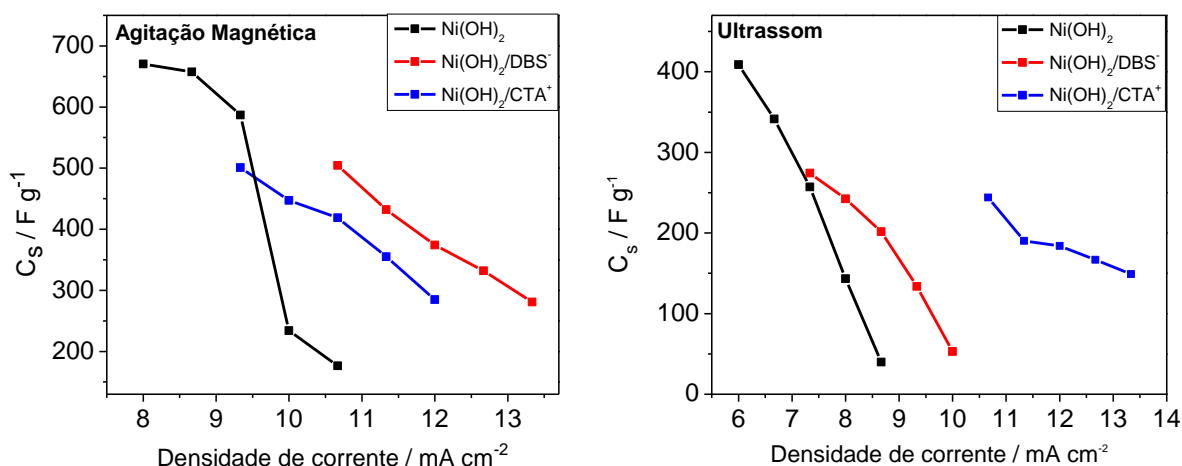


Figura 35: Gráficos comparativos entre os valores de capacitância específica calculados e a densidade de corrente aplicada para os eletrodos modificados com material proveniente da síntese química na presença de agitação magnética e ultrassom.

Com base nos dados da figura 35, o decréscimo nos valores de capacitância é mais acentuado para eletrodos modificados apenas com o $Ni(OH)_2$ (sem surfactantes). Na figura 35 (A), as linhas em vermelho e azul estão localizadas, basicamente, nos mesmos valores de C_s , diferindo entre si pelos valores assumidos pela densidade de corrente. Essa diferença de valores no eixo x, pode ser relacionada à diferença na quantidade de material ativo presente nos eletrodos. Na figura 35 (B), se observa um comportamento similar em relação ao gráfico (A), no qual o $Ni(OH)_2$ tem uma queda abrupta nos valores de C_s , enquanto que a amostra $Ni(OH)_2/CTA^+(US)$, apresenta uma menor taxa de decaimento, mantendo valores mais constantes de capacitância. Porém, o eletrodo $Ni(OH)_2/DBS^-(US)$, mostra uma perda rápida de capacitância, mais semelhante ao $Ni(OH)_2(US)$.

Essas variações podem ser calculadas relacionando a capacidade de retenção da capacitância em função do aumento da densidade de corrente, podendo ser um parâmetro de estabilidade para a comparação dentro de um conjunto de eletrodos.

Comparando os eletrodos em função da composição, temos para o eletrodo $Ni(OH)_2(AG)$ uma taxa de retenção de 26,3% da C_s inicial a densidade de corrente de 10,6 $F g^{-1}$, enquanto que para os eletrodos contendo surfactantes essa taxa é superior, sendo de 55,7 % a 13,3 $F g^{-1}$ para o eletrodo $Ni(OH)_2/DBS^-(AG)$ e de 56,8% a 12,0 $F g^{-1}$, para o eletrodo $Ni(OH)_2/CTA^+(AG)$. Nos eletrodos preparados com materiais sintetizados na presença de ultrassom, a tendência de resultados é parecida, obtendo-se uma taxa de retenção bastante baixa para o eletrodo apenas com o $Ni(OH)_2$, de 10% em densidade de corrente de 8,6 $F g^{-1}$, e de 19,3% a 10,0 $F g^{-1}$ para o

eletrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-(\text{US})$. Para $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+(\text{US})$, a retenção de C_s apresenta um resultado bastante interessante, de 61,6% à densidade de corrente de $13,3 \text{ F g}^{-1}$.

A taxa de decaimento para as amostras com surfactantes é menos acentuada em relação à amostra de Ni(OH)_2 , sendo um indício de que a presença dessas espécies pode melhorar, de alguma forma, o desempenho do material em termos de capacitância. Como a capacitância é um fenômeno de interface, esse perfil de decaimento menos acentuado, pode sugerir uma estrutura mais porosa, o que facilita os processos de movimentação iônica, favorecendo tanto os processos faradaicos como os não-faradaicos [115]

O comportamento para o eletrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-(\text{US})$ não segue a tendência observada para os demais eletrodos que contém surfactante, mostrando uma baixa eficiência. Ainda não sabemos explicar essa observação.

Considerando um ponto de vista quantitativo, os maiores valores de capacitância calculados foram obtidos para os eletrodos modificados com materiais da síntese química com agitação magnética, os valores ficaram entre 300 e 500 F g^{-1} , enquanto que para os eletrodos do segundo grupo, preparados com ultrassom, os valores aparecem na faixa de 100 a 300 F g^{-1} . Essa variação, sendo menor para eletrodos modificados com material proveniente da síntese com ultrassom, pode ser relacionado apenas a um efeito de massa, uma vez que esses eletrodos possuem um maior peso, porém não temos certeza disso. Durante o processo de preparação dos eletrodos, todo o cuidado foi tomado para que se obtivesse eletrodos mais homogêneos possível, entretanto, por ser um processo totalmente manual, erros humanos estão embutidos nesses valores.

Com a disseminação dos estudos em relação à supercapacitores e por ser uma área de estudo relativamente nova, muitas dificuldades vêm sendo encontradas no sentido de uma padronização de alguns fatores, como por exemplo, o cálculo de capacitância, que pode ser obtido por mais de uma técnica, e também o modo de preparação de eletrodos. Em razão desses fatores, se torna difícil comparar diretamente valores C_s obtidas experimentalmente com os dados de literatura. Alguns fatores que podem influenciar nesses resultados são: rota de síntese do material, modo de preparação e quantidade de material ativo incorporado ao eletrodo, morfologia e porosidade, meio reacional, densidade de corrente aplicada, técnica utilizada para determinar a capacitância (pois também pode ser calculada por testes de voltametria cíclica), entre vários outros. A forma de preparação do eletrodo que foi usada nesse trabalho é uma técnica bastante comum de confecção de eletrodos, mas traz limitações ao desempenho capacitivo do mesmo devido a vários fatores tais como a dificuldade em preparar uma pasta homogênea, uma porção da superfície ativa pode se tornar inativa pela interação com o aglutinante, uma vez que esse componente dificulta o transporte de carga e aumenta a massa do eletrodos [120], [73]. Portanto, há uma necessidade do desenvolvimento de novas técnicas

de preparação de eletrodos, que considerem as condições de estrutura e de composição originando um sistema que aproveite o máximo de capacitância que o material ativo tem a oferecer.

Abaixo segue uma TABELA 5 que contém informações sobre outros trabalhos de supercapacitores encontrados em literatura que também utilizam como eletrodo de trabalho pastas de carbono modificadas.

TABELA 5: DADOS DE COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS ENCONTRADOS EM LITERATURA QUE UTILIZAM O MESMO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE ELETRODO E/OU UTILIZAM MATERIAL SEMELHANTES.

MATERIAL DE ELETRODO	PREPARO DO ELETRODOS	C _s	REF
MnO₂ / CTAB	A partir do material preparado por precipitação com KMnO ₄ , o eletrodo de pasta de carbono foi preparado na proporção de 85:10:5 de modificador, grafite e PVDF (% massa), adicionando etanol para formar a pasta. Aplicada sobre uma espuma de níquel, seca a 80°C por 4 h e prensada à 10 Mpa. Eletrólito: K ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .	196,1 F g ⁻¹ (para densidade de corrente de 0,3 A g ⁻¹)	[121]
Nanofolhas de Ni-Co-HDL intercalados com etileno glicol	A partir do material co-precipitado, é feita a redispersão em etileno glicol e água, formando uma suspensão que é aplicada sobre placa de níquel, seguido de uma etapa de congelamento com nitrogênio líquido e secagem à vácuo – 60°C e 10 Pa. Eletrólito: KOH 1,0 mol L ⁻¹ .	774 F g ⁻¹ (para densidade de corrente de 0,2 A g ⁻¹)	[120]
Nanopartículas de α-Ni(OH)₂	A partir do material preparado por precipitação com NH ₄ OH, o eletrodo de pasta de carbono foi preparado na proporção em massa de 80:15:5 de modificador, carbono ativo e PTFE (Teflon), adicionando etanol para formar a pasta, e aplicado sobre uma folha de grafite.	534 F g ⁻¹ (para VC a 2 mV s ⁻¹). 291 F g ⁻¹	[122]

	Eletrólito: KOH 2,0 mol L ⁻¹ .	(para densidade de corrente de 0,5 mA cm ⁻²).	
Esferas ocas de Ni(OH)₂	A partir do material precipitado por adição de ureia, o eletrodo de pasta de carbono foi preparado na proporção 80:10:10 em massa de modificador, carbono ativo e PTFE, prensado sobre malha de níquel à 10 Mpa por 10 minutos e seca a 80°C. Eletrólito: KOH 6 mol L ⁻¹	700 e 548 F g ⁻¹ (para densidades de corrente de 1 10 A g ⁻¹ , respectivamente).	[123]

Como visto pelos exemplos mostrados acima, os valores de capacitância específica são afetados por diferentes condições, daí a dificuldade de se fazer uma comparação direta. Porém, considerando a forma de preparação dos eletrodos, os valores de C_s calculados nesse trabalho, mostrados na TABELA 5, estão em concordância com outros trabalhos de literatura. A maioria dos autores relatam como uma limitação do trabalho a questão da obtenção de eletrodos homogêneos e reprodutíveis.

Os estudos na área de supercapacitores estão em fase inicial dentro do nosso grupo de pesquisa, de modo que ainda estamos adaptando algumas condições experimentais para a obtenção de melhores resultados.

5. Conclusões

Por método de precipitação química foram preparadas amostras de Ni(OH)_2 na presença dos surfactantes DBSNa e CTAB. Através das técnicas de caracterização aplicadas, foi possível propor que íons DBS^- tem uma grande tendência de interação com a estrutura do Ni(OH)_2 , devido ao efeito eletrostático, como avaliado pelas análises de potencial zeta, permitindo a intercalação de moléculas do surfactante no espaçamento entre as lamelas promovendo significativas mudanças na estrutura lamelar, gerando um material com alto grau de desordem, bastante semelhante à conhecida fase beta mal cristalizada. Além disso, o $\text{Ni(OH)}_2/\text{DBS}^-$ mostrou boa estabilidade térmica, sendo decomposto em temperaturas mais elevadas, e bom comportamento eletroquímico, como evidenciado pela discussão da sua reversibilidade eletroquímica e estabilidade ao longo dos testes de ciclagem com os eletrodos de pasta de carbono.

Já o material sintetizado na presença de íons CTA^+ apresentou características bastante semelhantes ao Ni(OH)_2 sem qualquer modificação, mesmo assim, segundo análises de FTIR, foi evidenciada a presença da espécie catiônica no material devido à presença de bandas características do surfactante, indicando que moléculas possam ter ficado adsorvidas ou ainda algumas poucas moléculas inseridas no espaçamento lamelar, mas sem proporcionar modificações estruturais notáveis. O comportamento eletroquímico de $\text{Ni(OH)}_2/\text{CTA}^+$ se mostrou menos reversível registrando o pico de oxidação do $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ a altos valores de potencial, sendo bastante característico de fase beta.

A influência do ultrassom na etapa de precipitação química não gerou diferenças estruturais significativas em comparação ao uso de agitação magnética, conforme as técnicas de caracterização utilizadas. Entretanto, pelas imagens de MET, se mostrou importante para uma melhor dispersão das partículas de Ni(OH)_2 / surfactantes.

Frente à testes de capacitância, os eletrodos modificados com o material contendo surfactantes não mostraram os maiores valores de capacitância, porém apresentaram melhores valores de taxa de retenção, com menor variação nos valores de capacitância em determinado intervalo de densidades de corrente. Os eletrodos de Ni(OH)_2 sem surfactantes registraram os maiores valores de C_s , porém não mostrando estabilidade desses valores com o aumento da densidade de corrente. Em relação aos testes para supercapacitores, alguns pontos devem ainda ser melhorados, principalmente na questão de preparação de eletrodos, buscando melhores resultados e que sejam reprodutíveis.

Referências bibliográficas

- [1] J. L. Bantignies, S. Deabate, A. Righi, S. Rols, P. Hermet, J. L. Sauvajol, and F. Henn, "New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 6, pp. 2193–2201, 2008.
- [2] J. F. N. Filho, "Adsorção de colato em hidróxidos duplo lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio," Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, 2009.
- [3] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Épée, K. Tekaiia-Elhsissen, A. Audemer, and M. Figlarz, "Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode," *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 3–4, pp. 239–248, 1996.
- [4] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, 2010.
- [5] R. N. Soek, "Construção e Caracterização de Eletrodos Modificados por Nanopartículas de Hexacianoferrato de Cobre," Universidade Federal do Paraná, 2015.
- [6] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications," in *Handbook of Clean Energy Systems*, 1st ed., John Wiley & Sons, 2014.
- [7] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gómez-Romero, "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries," *Chemical Society Review*, vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790, 2015.
- [8] "Manual Stabino Control 2.00. 23," 2014. [Online]. Available: http://www.nfc.umn.edu/assets/pdf/equipment/stabino_manual.pdf. [Accessed: 20-Feb-2016].
- [9] H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, "Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode - I. Über das Nickel(II)-Hydroxidhydrat," *Electrochimica Acta*, vol. 11, no. September 1965, pp. 1079–1087, 1966.
- [10] S. Al-Thyabat, T. Nakamura, E. Shibata, and A. Iizuka, "Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review," *Minerals Engineering*, vol. 45, pp. 4–17, 2013.
- [11] J. Ran, J. Yu, and M. Jaroniec, "Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 2708–2713, 2011.
- [12] J. Yu, Y. Hai, and B. Cheng, "Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 115, pp. 4953–4958, 2011.
- [13] R. J. Mortimer, M. Z. Sialvi, T. S. Varley, and G. D. Wilcox, "An in situ colorimetric measurement study of electrochromism in the thin-film nickel hydroxide / oxyhydroxide system," *Journal Solid State Electrochem*, vol. 18, pp. 3359–3367, 2014.
- [14] A. C. Nwanya, S. U. Offiah, I. C. Amaechi, S. Agbo, S. C. Ezugwu, B. T. Sone, R. U. Osuji, M. Maaza, and F. I. Ezema, "Electrochromic and electrochemical supercapacitive properties of Room Temperature PVP capped Ni(OH)₂/NiO Thin Films.," *Electrochimica Acta*, vol. 171, pp. 128–141, 2015.
- [15] J. Yang, M. Cho, and Y. Lee, "Synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ hollow nanorod via chemical bath deposition and its glucose sensing performance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 222, pp. 674–681, 2016.
- [16] V. Ganesh, S. Farzana, and S. Berchmans, "Nickel hydroxide deposited indium tin oxide electrodes as electrocatalysts for direct oxidation of carbohydrates in alkaline medium," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 9890–9899, 2011.
- [17] J.-J. Huang, W.-S. Hwang, Y.-C. Weng, and T.-C. Chou, "Transformation Characterization of Ni(OH)₂/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol

- Sensors," *Materials Transactions*, vol. 51, no. 12, pp. 2294–2303, 2010.
- [18] F. S. Ertaş, F. E. Saraç, U. Ünal, and Ö. Birir, "Ultrasound-assisted hexamethylenetetramine decomposition for the synthesis of alpha nickel hydroxide intercalated with different anions," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, no. 10, pp. 3067–3077, 2015.
 - [19] P. Tan, T. Xiao, X. Tan, P. Xiang, L. Jiang, and D. Wu, "Facile preparation of 3D porous Ni (OH)₂/AC-Ni as high performance binder free electrode for supercapacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 714–719, 2016.
 - [20] H.-J. Qiu, L. Peng, X. Li, and Y. Wang, "Enhanced supercapacitor performance by fabricating hierarchical nanoporous nickel/nickel hydroxide structure," *Materials Letters*, vol. 158, pp. 366–369, 2015.
 - [21] A. Zimmermann, "Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo," Universidade Federal do Paraná, 2014.
 - [22] B. S. de Miranda, "Síntese e Modificação de Nanomateriais Visando o Desenvolvimento de Sensores," Universidade Estadual de Campinas, 2013.
 - [23] G. Bragagnolo, "Estudo eletroquímico e estrutural de eletrodos de hidróxido de níquel modificados com cério para a estabilização da fase alfa-hidróxido de níquel," Universidade de São Paulo, 2005.
 - [24] E. Shangguan, J. Li, D. Guo, L. Guo, M. Nie, Z. Chang, X.-Z. Yuan, and H. Wang, "A comparative study of structural and electrochemical properties of high-density aluminum substituted α -nickel hydroxide containing different interlayer anions," *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 158–168, 2015.
 - [25] M. Vidotti, R. Torresi, and S. I. C. De Torresi, "Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias," *Química Nova*, vol. 33, no. 10, pp. 2176–2186, 2010.
 - [26] P. R. Martins, A. L. Araújo Parussulo, S. H. Toma, M. A. Rocha, H. E. Toma, and K. Araki, "Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application," *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 1–4, 2012.
 - [27] S. Deabate, F. Fourgeot, and F. Henn, "X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis," *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 125–136, 2000.
 - [28] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, "New manganese-substituted nickel hydroxides Part 2. Interstratification process upon ageing," *Journal of Power Sources*, vol. 52, pp. 275–281, 1994.
 - [29] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. Macdougall, "Nickel hydroxides and related materials : a review of their structures , synthesis and properties," *Proc. R. Soc. A*, vol. 471, p. 20140792, 2015.
 - [30] E. Cividini, "Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas : preparação , caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos," Universidade Federal do Paraná, 2012.
 - [31] T. Gao and B. P. Jelle, "Paraotwayite-type α -Ni(OH)₂ Nanowires: Structural, Optical, and Electrochemical Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 17294–17302, 2013.
 - [32] J. Zhang, L. Shi, H. Liu, Z. Deng, L. Huang, W. Mai, S. Tan, and X. Cai, "Utilizing polyaniline to dominate the crystal phase of Ni(OH)₂ and its effect on the electrochemical property of polyaniline/Ni(OH)₂ composite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 651, pp. 126–134, 2015.
 - [33] C. Delmas and C. Tessier, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1439–1443, 1997.
 - [34] J. Li, E. Shangguan, M. Nie, Q. Jin, K. Zhao, Z. Chang, X.-Z. Yuan, and H. Wang, "Enhanced electrochemical performance of high-density Al-substituted α -nickel hydroxide by a novel anion exchange method using NaCl solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 1852–1858, 2015.

- [35] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Synthesis of nanosized alpha-nickel hydroxide by a sonochemical method," *Nano letters*, vol. 1, no. 5, pp. 263–266, 2001.
- [36] G. Nagaraju, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, and J. S. Yu, "Hierarchical Ni–Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: a cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 812–825, 2015.
- [37] P. R. Martins, S. H. Toma, M. Nakamura, H. E. Toma, and K. Araki, "Thermodynamic stabilization of nanostructured alpha-Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ for high efficiency batteries and devices," *RSC Advances*, vol. 3, no. 43, p. 20261, 2013.
- [38] L. Liu, M. Ke-Yuan, F. Liu, X-B. Zhang, and J. P. Cheng, "Effects of Co/Ni Ratio on the supercapacitive properties of α -form hydroxides," *European Journal of Inorganic Chemistry*, no. 14, pp. 2448–2456, 2015.
- [39] F. Wolfart, A. Maciel, and N. Nagata, "Electrocatalytical properties presented by Cu / Ni alloy modified electrodes toward the oxidation of glucose," *Journal Solid State Electrochem*, vol. 17, pp. 1333–1338, 2013.
- [40] Y. L. Zhao, J. M. Wang, H. Chen, T. Pan, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, "Different additives-substituted α -nickel hydroxide prepared by urea decomposition," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 1, pp. 91–98, 2004.
- [41] S. Wu, K. S. Hui, and K. N. Hui, "One-Dimensional Core–Shell Architecture Composed of Silver Nanowire@Hierarchical Nickel–Aluminum Layered Double Hydroxide Nanosheet as Advanced Electrode Materials for Pseudocapacitor," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 23358–23265, 2015.
- [42] M. Vidotti, R. P. Salvador, and S. I. C. De Torresi, "Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications nanoparticles for electrochemical applications," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, pp. 35–40, 2009.
- [43] C. Miao, Y. Zhu, L. Huang, and T. Zhao, "The relationship between structural stability and electrochemical performance of multi-element doped alpha nickel hydroxide," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 186–193, 2015.
- [44] L. Wang, H. Chen, F. Cai, and M. Chen, "Hierarchical carbon nanotube/ α -Ni(OH)₂ nanosheet composite paper with enhanced electrochemical capacitance," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 168–171, 2014.
- [45] T. E. M. Nancy and V. A. Kumary, "Synergistic electrocatalytic effect of graphene/nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 233–240, 2014.
- [46] D. A. Giarola, P. R. C. Silva, A. Urbano, F. M. De Oliveira, C. R. T. Tarley, and L. H. Dall Antonia, "Surfactant effect on electrochemical-induced synthesis of α -Ni(OH)₂," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, pp. 497–504, 2014.
- [47] Z. Chu, H. Sun, H. Xu, J. Zhou, G. Zhang, Y. Xie, L. Li, and K. Shi, "3D porous α -Ni(OH)₂ nanostructure interconnected with carbon black as a high-performance gas sensing material for NO₂ at room temperature," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 123, pp. 101760–101767, 2015.
- [48] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, and N. Pala, "Sonochemistry: Science and Engineering," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 104–128, 2016.
- [49] J. D. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed. London: Butherworth Heinemann, 1992.
- [50] F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, and G. Heinrich, "Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization," *Applied Clay Science*, vol. 38, no. 3–4, pp. 153–164, 2008.
- [51] Z. P. Xu and P. S. Braterman, "High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 268–273, 2002.
- [52] E. A. Brujan, T. Ikeda, and Y. Matsumoto, "Jet formation and shock wave emission during collapse

- of ultrasound-induced cavitation bubbles and their role in the therapeutic applications of high-intensity focused ultrasound," *Physics in medicine and biology*, vol. 50, no. 20, pp. 4797–809, 2005.
- [53] A. Gedanken, "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials.," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 47–55, 2004.
- [54] M. Ashokkumar, "The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 864–872, 2011.
- [55] P. Sakkas, O. Schneider, S. Martens, P. Thanou, G. Sourkouni, and C. Argiris, "Fundamental Studies of Sonoelectrochemical Nanomaterials Preparation," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 42, no. 9, pp. 763–777, 2012.
- [56] M. Vidotti, R. P. Salvador, E. A. Ponzio, and S. I. Cordoba de Torresi, "Mixed Ni/Co hydroxide nanoparticles synthesized by sonochemical method," *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, vol. 7, no. 9, pp. 3221–3226, 2007.
- [57] S. Cabanas-Polo, Z. Gonzalez, A. J. Sanchez-Herencia, and B. Ferrari, "Influence of ultrasound on the instantaneous synthesis of tridimensional α -Ni(OH)₂ nanostructures and derived NiO nanoparticles," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 32, pp. 6193–6206, 2015.
- [58] H. Schott, "Colloidal Dispersions," in *Remington: the science and practice of Pharmacy*, 20th ed., D. Limmer, Ed. Philadelphia, 2000, pp. 288–315.
- [59] R. C. D. Cruz, J. Reinshagen, R. Oberacker, A. M. Segadães, and M. J. Hoffmann, "Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, no. 2, pp. 579–588, 2005.
- [60] T. Luxbacher, *The Zeta Guide: Principles of the streaming potential technique*, 1 st. Austria: Anton Paar, 2014.
- [61] D. P. Dubal, P. Gomez-Romero, B. R. Sankapal, and R. Holze, "Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 377–399, 2015.
- [62] P. Xiong, J. Zhu, and X. Wang, "Recent advances on multi-component hybrid nanostructures for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 294, pp. 31–50, 2015.
- [63] M. F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang, M. F. Mousavi, L. Chaney, A. T. Lech, and R. B. Kaner, "Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 14, pp. 4233–4238, 2015.
- [64] H. Jiang, T. Zhao, C. Li, and J. Ma, "Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 11, p. 3818, 2011.
- [65] F. Shi, L. Li, X. Wang, C. Gu, and J. Tu, "Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 4, no. 79, pp. 41910–41921, 2014.
- [66] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature Materials*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [67] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.
- [68] M. S. Halper and J. C. Ellenbogen, "Supercapacitors: A brief overview," 2006. [Online]. Available: http://www.srv1.mitre.org/work/tech_papers/tech_papers_06/06_0667/06_0667.pdf. [Accessed: 10-Jan-2016].
- [69] F. Beguin and E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.
- [70] F. O. Foo, A. Sumboja, D. J. H. Tan, J. Wang, and P. S. Lee, "Flexible and highly scalable V₂O₅-rGO electrodes in an organic electrolyte for supercapacitor devices," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 12, pp. 1–7, 2014.
- [71] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, and F. Wei, "Asymmetric Supercapacitors Based on

- Graphene/MnO₂ and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 2366–2375, 2011.
- [72] J. Xu, Q. Wang, X. Wang, Q. Xiang, B. Liang, D. Chen, and G. Shen, "Flexible Asymmetric Supercapacitors Based upon Co₉S₈ Nanorod//Co₃O₄@RuO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Cloth," *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5453–5462, 2013.
- [73] J. Ji, L. L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, and X. Fan, "Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D Ultrathin- Graphite Foam for Asymmetric Supercapacitor," *ACS Nano*, no. 7, pp. 6237–6243, 2013.
- [74] H. Wang, C. M. B. Holt, Z. Li, X. Tan, B. S. Amirkhiz, Z. Xu, B. C. Olsen, T. Stephenson, and D. Mitlin, "Graphene-nickel cobaltite nanocomposite asymmetrical supercapacitor with commercial level mass loading," *Nano Research*, vol. 5, no. 9, pp. 605–671, 20125.
- [75] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Review*, vol. 41, pp. 797–828, 2012.
- [76] N. Dubey, "Thermodynamic and FT-IR Study of Micellization of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate in Some Simple Alcohols," *Chem. Eng. Com.*, vol. 198, pp. 1394–1404, 2011.
- [77] Z. Hu, S. Ballinger, R. Pelton, and E. D. Cranston, "Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 439, pp. 139–148, 2015.
- [78] E. G. C. Neiva, M. F. Bergamini, M. M. Oliveira, L. H. Marcolino, and A. J. G. Zabin, "PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 196, pp. 574–581, 2014.
- [79] F. Wolfart, D. P. Dubal, M. Vidotti, and P. Gómez-Romero, "Hybrid core-shell nanostructured electrodes made of polypyrrole nanotubes coated with Ni(OH)₂ nanoflakes for high energy-density supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 18, pp. 15062–15070, 2016.
- [80] A. Berni, M. Mennig, and H. Schmidt, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer, 2004.
- [81] C. F. ZUKOSKI and D. A. SAVILLE, "The Interpretation of Electrokinetic Measurements Using a Dynamic Model of the Stern Layer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 114, 1986.
- [82] C. Li and S. Liu, "Preparation and Characterization of Ni(OH)₂ and NiO Mesoporous Nanosheets," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, no. Article ID 648012, 2012.
- [83] Z. Gao, B. Du, G. Zhang, Y. Gao, Z. Li, H. Zhang, and X. Duan, "Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel-Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 5334–5345, 2011.
- [84] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, C. Bottino, M. Viviani, R. Fournier, M. Sennour, S. Presto, R. Marazza, and P. Nanni, "Morphological Control of Hydrothermal Ni(OH)₂ in the Presence of Polymers and Surfactants : Nanocrystals , Mesocrystals , and Superstructures," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 3847–3855, 2008.
- [85] J. Hierrezuelo, A. Sadeghpour, I. Szilagyi, A. Vaccaro, and M. Borkovec, "Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge," *Langmuir*, vol. 26, no. 19, pp. 15109–15111, 2010.
- [86] M. Rajamathi and P. Vishnu Kamath, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, no. 1, pp. 118–121, 1998.
- [87] M. C. Bernad, R. Cortes, M. Keddami, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Senyarrich, "Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂," *Journal of Power Sources*, vol. 63, pp. 247–254, 1996.
- [88] M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, and S. Dalvand, "Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 1569–1584, 2014.
- [89] N. Venugopal, P. K. Saiprakash, M. Jayalakshmi, Y. Ram Reddy, and M. M. Rao, "A study on the effect of nanosized tin oxide on the electrochemical performance of nanosized nickel hydroxide in

- alkali solution," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 8, no. 5, pp. 684–693, 2013.
- [90] M. Masjedi-Arani and M. Salavati-Niasari, "A simple sonochemical approach for synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 nanostructures," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 226–235, 2016.
- [91] R. Zhou, X. Wu, X. Hao, F. Zhou, H. Li, and W. Rao, "Influences of surfactants on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 266, no. 4, pp. 599–603, 2008.
- [92] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, and Y. Xu, "Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 5, pp. 2727–2732, 2006.
- [93] K. Funakoshi, S. Yoshizawa, and M. Matsuoka, "Continuous Precipitation of Nickel Hydroxide by Addition of Ammonium Ions," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, no. 4, pp. 1824–1828, 2016.
- [94] Y. Li, J. Yao, Y. Zhu, Z. Zou, and H. Wang, "Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide," *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 177–183, 2012.
- [95] X. Cheng, D. Zhang, X. Liu, D. Cao, and G. Wang, "Influence of CTAB on morphology, structure, and supercapacitance of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$," *Ionics*, vol. 21, no. 2, pp. 533–540, 2015.
- [96] B. Shruthi, V. B. Raju, and B. J. Madhu, "Synthesis, spectroscopic and electrochemical performance of pasted β -nickel hydroxide electrode in alkaline electrolyte," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 135, pp. 683–689, 2015.
- [97] M. Rajamathi, G. N. Subbanna, and P. V. Kamath, "On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β ," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, no. 11, pp. 2293–2296, 1997.
- [98] M. A. Rocha, "Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel," Universidade de São Paulo, 2009.
- [99] M. Rajamathi, P. Vishnu Kamath, and R. Seshadri, "Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp. 503–506, 2000.
- [100] Z. Liang, Y. Zhu, and X. Hu, " β -Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 11, pp. 3488–3491, 2004.
- [101] M. Gonzáles-Perea, M. M. Dávila-Jiménez, García S A, M. P. Elizalde-Gonzáles, and G. P. Ruiz, "Electrosynthesis of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and electrochemical response of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / CB-PVC Composite Electrode," *ECS Transactions*, vol. 36, pp. 299–310, 2011.
- [102] M. Wang, Y. Ni, L. Cao, D. Zhao, and X. Ma, "Porous $\text{Ni}/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ superstructures: Rapid solvothermal synthesis, characterization, and electrochemical property," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 401, pp. 8–13, 2013.
- [103] Z. Jiang, J. Xie, D. Jiang, X. Wei, and M. Chen, "Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 15, pp. 560–569, 2013.
- [104] S. R. Taffarel and J. Rubio, "Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB," *Minerals Engineering*, vol. 23, no. 10, pp. 771–779, 2010.
- [105] M. Ionashiro, *Giolito. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*. .
- [106] Y. Tan, S. Srinivasan, and K. S. Choi, "Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 10, pp. 3596–3604, 2005.
- [107] D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, and Y. H. Taufiq-Yap, "The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 13, no. 10, pp. 13275–13293, 2012.

- [108] P. Zhang, T. Wang, G. Qian, and R. L. Frost, "Organo-LDH synthesized via tricalcium aluminate hydration in the presence of Na-dodecylbenzenesulfate aqueous solution and subsequent investigation by near-infrared and mid-infrared," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 125, pp. 195–200, 2014.
- [109] M. Danczuk, C. V. Nunes, K. Araki, and F. J. Anaissi, "Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, no. 8, pp. 2279–2287, 2014.
- [110] S. Klaus, Y. Cai, M. W. Louie, L. Trotochaud, and A. T. Bell, "Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni(OH)₂ /NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 150303215355006, 2015.
- [111] M. W. Louie and A. T. Bell, "An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 33, pp. 12329–12337, 2013.
- [112] M.-S. Kim and K.-B. Kim, "A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 2, pp. 507–511, 1998.
- [113] M. Wehrens-Dijksma and P. H. L. Notten, "Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 18, pp. 3609–3621, 2006.
- [114] J. M. Xu, K. Y. Ma, and J. P. Cheng, "Controllable in situ synthesis of Ni(OH)₂ and NiO films on nickel foam as additive-free electrodes for electrochemical capacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 653, pp. 88–94, 2015.
- [115] P. Justin, S. K. Meher, and G. R. Rao, "Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic surfactants by hydrothermal synthesis," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 11, pp. 5203–5210, 2010.
- [116] W. Sun, L. Chen, S. Meng, Y. Wang, H. Li, Y. Han, and N. Wei, "Synthesis of NiO nanospheres with ultrasonic method for supercapacitors," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 17, pp. 129–133, 2014.
- [117] S. Zhang and N. Pan, "Supercapacitors performance evaluation," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 6, pp. 1–19, 2015.
- [118] C. C. Hu, J. C. Chen, and K. H. Chang, "Cathodic deposition of Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ for asymmetric supercapacitors: Importance of the electrochemical reversibility of redox couples," *Journal of Power Sources*, vol. 221, pp. 128–133, 2013.
- [119] J. Zhang, J. P. Cheng, M. Li, L. Liu, F. Liu, and X. B. Zhang, "Flower-like nickel–cobalt binary hydroxides with high specific capacitance: Tuning the composition and asymmetric capacitor application," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 743, pp. 38–45, 2015.
- [120] C. Wang, X. Zhang, X. Sun, and Y. Ma, "Facile fabrication of ethylene glycol intercalated cobalt–nickel layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam as flexible binder-free electrodes for advanced electrochemical energy storage," *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 329–336, 2016.
- [121] H. Zhang, Y. Wang, and C. Wang, "Influence of surfactant on the capacitive performance of manganese dioxide prepared at different temperatures," *Energy Conversion and Management*, vol. 74, pp. 286–292, 2013.
- [122] S. Vijayakumar and G. Muralidharan, "Electrochemical supercapacitor behaviour of α -Ni(OH)₂ nanoparticles synthesized via green chemistry route," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 727, pp. 53–58, 2014.
- [123] H. Sun, S. Liu, Q. Lu, and H. Zhong, "Template-synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ hollow spheres with excellent performance as supercapacitor," *Materials Letters*, vol. 128, pp. 136–139, 2014.